N° d'ordre :

THÈSE

présentée

A L'UNIVERSITÉ SCIENTIFIQUE ET MÉDICALE DE GRENOBLE

pour obtenir

LE TITRE DE DOCTEUR DE TROISIÈME CYCLE

PAR

Monique GROSMAIRE-VANDORPE

SUJET

Etude en microcospie électronique des défauts existant dans une jonction n-p au silicium

---

Soutenue le 12 Avril 1972, devant la Commission d'Examen

JURY

MM. J. BESSON — *Président*

P. DUCROS
A. BOURRET
M. VERDONE — *Examinateurs*

N° d'ordre :

THÈSE

présentée

A L'UNIVERSITÉ SCIENTIFIQUE ET MÉDICALE DE GRENOBLE

pour obtenir

LE TITRE DE DOCTEUR DE TROISIÈME CYCLE

PAR

Monique GROSMAIRE-VANDORPE

SUJET

Etude en microcospie électronique des défauts existant dans une jonction n-p au silicium

---

Soutenue le 12 Avril 1972, devant la Commission d'Examen

JURY

MM. J. BESSON — *Président*

P. DUCROS
A. BOURRET
M. VERDONE — *Examinateurs*

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

UNIVERSITE SCIENTIFIQUE
ET MEDICALE DE GRENOBLE

LISTE DES PROFESSEURS

Président : Monsieur Michel SOUTIF
Vice-Président : Monsieur Gabriel CAU

PROFESSEURS TITULAIRES

MM.	ANGLES D'AURIAC Paul	Mécanique des fluides
	ARNAUD Georges	Clinique des maladies infectieuses
	ARNAUD Paul	Chimie
	AUBERT Guy	Physique
	AYANT Yves	Physique approfondie
Mme	BARBIER Marie-Jeanne	Electrochimie
MM.	BARBIER Jean-Claude	Physique expérimentale
	BARBIER Reynold	Géologie appliquée
	BARJON Robert	Physique nucléaire
	BARNOUD Fernand	Biosynthèse de la cellulose
	BARRA Jean-René	Statistiques
	BARRIE Joseph	Clinique chirurgicale
	BENOIT Jean	Radioélectricité
	BERNARD Alain	Mathématiques pures
	BESSON Jean	Electrochimie
	BEZES Henri	Chirurgie générale
	BLAMBERT Maurice	Mathématiques pures
	BOLLIET Louis	Informatique (IUT B)
	BONNET Jean-Louis	Clinique ophtalmologique
	BONNET-EYMARD Joseph	Pathologie médicale
	BONNIER Etienne	Electrochimie Electrométallurgie
	BOUCHERLE André	Chimie et Toxicologie
	BOUCHEZ Robert	Physique nucléaire
	BRAVARD Yves	Géographie
	BRISSONNEAU Pierre	Physique du Solide
	BUYLE-BODIN Maurice	Electronique
	CABANAC Jean	Pathologie chirurgicale
	CABANEL Guy	Clinique rhumathologique et hydrologie
	CALAS François	Anatomie
	CARRAZ Gilbert	Biologie animale et pharmacodynamie
	CAU Gabriel	Médecine légale et toxicologie
	CAUQUIS Georges	Chimie organique
	CHABAUTY Claude	Mathématiques pures
	CHARACHON Robert	Oto-Rhino-Laryngologie
	CHATEAU Robert	Thérapeutique
	CHENE Marcel	Chimie papetière
	COEUR André	Pharmacie chimique
	CONTAMIN Robert	Clinique gynécologique
	COUDERC Pierre	Anatomie Pathologique
	CRAYA Antoine	Mécanique
Mme	DEBELMAS Anne-Marie	Matière médicale
MM.	DEBELMAS Jacques	Géologie générale
	DEGRANGE Charles	Zoologie
	DESSAUX Georges	Physiologie animale
	DODU Jacques	Mécanique appliquée
	DOLIQUE Jean-Michel	Physique des plasmas
	DREYFUS Bernard	Thermodynamique
	DUCROS Pierre	Cristallographie
	DUGOIS Pierre	Clinique de Dermatologie et Syphiligraphie
	FAU René	Clinique neuro-psychiatrique

MM.	FELICI Noël	Electrostatique
	GAGNAIRE Didier	Chimie physique
	GALLISSOT François	Mathématiques pures
	GALVANI Octave	Mathématiques pures
	GASTINEL Noël	Analyse numérique
	GERBER Robert	Mathématiques pures
	GIRAUD Pierre	Géologie
	KLEIN Joseph	Mathématiques pures
Mme	KOFLER Lucie	Botanique et Physiologie végétale
MM.	KOSZUL Jean-Louis	Mathématiques pures
	KRAVTCHENKO Julien	Mécanique
	KUNTZMANN Jean	Mathématiques Appliquées
	LACAZE Albert	Thermodynamique
	LACHARME Jean	Biologie végétale
	LATREILLE René	Chirurgie générale
	LATURAZE Jean	Biochimie pharmaceutique
	LAURENT Pierre	Mathématiques Appliquées
	LEDRU Jean	Clinique médicale B
	LLIBOUTRY Louis	Géophysique
	LOUP Jean	Géographie
Mle	LUTZ Elisabeth	Mathématiques pures
MM.	MALGRANGE Bernard	Mathématiques pures
	MALINAS Yves	Clinique obstétricale
	MARTIN-NOEL Pierre	Séméiologie médicale
	MASSEPORT Jean	Géographie
	MAZARE Yves	Clinique médicale A
	MICHEL Robert	Minéralogie et Pétrographie
	MOURIQUAND Claude	Histologie
	MOUSSA André	Chimie nucléaire
	NEEL Louis	Physique du Solide
	OZENDA Paul	Botanique
	PAUTHENET René	Electrotechnique
	PAYAN Jean-Jacques	Mathématiques pures
	PEBAY-PEROULA Jean-Claude	Physique
	PERRET René	Servomécanismes
	PILLET Emile	Physique industrielle
	RASSAT André	Chimie systématique
	RENARD Michel	Thermodynamique
	REULOS René	Physique industrielle
	RINALDI Renaud	Physique
	ROGET Jean	Clinique de pédiatrie et de puériculture
	SANTON Lucien	Mécanique
	SEIGNEURIN Raymond	Microbiologie et Hygiène
	SENGEL Philippe	Zoologie
	SILBERT Robert	Mécanique des fluides
	SOUTIF Michel	Physique générale
	TANCHE Maurice	Physiologie
	TRAYNARD Philippe	Chimie générale
	VAILLAND François	Zoologie
	VALENTIN Jacques	Physique nucléaire
	VAUQUOIS Bernard	Calcul électronique
Mme	VERAIN Alice	Pharmacie galénique
M.	VERAIN André	Physique
Mme	VEYRET Germaine	Géographie
MM.	VEYRET Paul	Géographie
	VIGNAIS Pierre	Biochimie médicale
	YOCCOZ Jean	Physique nucléaire théorique

PROFESSEURS ASSOCIES

MM. BOUDOURIS Georges	Radioélectricité
BULLEMER Bernhard	Physique
CHEEKE John	Thermodynamique
HANO JUN-ICHI	Mathématiques pures
STEPHENS Michaël	Mathématiques Appliquées

PROFESSEURS SANS CHAIRE

MM. BEAUDOING André	Pédiatrie
Mme BERTRANDIAS Françoise	Mathématiques pures
MM. BERTRANDIAS Jean-Paul	Mathématiques appliquées
BIAREZ Jean-Pierre	Mécanique
BONNETAIN Lucien	Chimie minérale
Mme BONNIER Jane	Chimie générale
MM. CARLIER Georges	Biologie végétale
COHEN Joseph	Electrotechnique
COUMES André	Radioélectricité
DEPASSEL Roger	Mécanique des fluides
DEPORTES Charles	Chimie minérale
DESRE Pierre	Métallurgie
GAUTHIER Yves	Sciences biologiques
GEINDRE Michel	Electoradiologie
GERMAIN Jean-Pierre	Mécanique
GIDON Paul	Géologie et minéralogie
GLENAT René	Chimie organique
HACQUES Gérard	Calcul numérique
JANIN Bernard	Géographie
Mme KAHANE Josette	Physique
MM. MULLER Jean-Michel	Thérapeutique
PERRIAUX Jean-Jacques	Géologie et Minéralogie
POULOUJADOFF Michel	Electrotechnique
REBECQ Jacques	Biologie (CUS)
REVOL Michel	Urologie
REYMOND Jean-Charles	Chirurgie générale
ROBERT André	Chimie papetière
SARRAZIN Roger	Anatomie et chirurgie
SARROT-REYNAULD Jean	Géologie
SIBILLE Robert	Construction Mécanique
SIROT Louis	Chirurgie générale
Mme SOUTIF Jeanne	Physique générale

MAITRES DE CONFERENCES ET MAITRES DE CONFERENCES AGREGES

Mle AGNIUS-DELORD Claudine	Physique pharmaceutique
ALARY Josette	Chimie analytique
MM. AMBLARD Pierre	Dermatologie
AMBROISE-THOMAS Pierre	Parasitologie
ARMAND Yves	Chimie
BEGUIN Claude	Chimie organique
BELORIZKY Elie	Physique
BENZAKEN Claude	Mathématiques appliquées
BILLET Jean	Géographie
BLIMAN Samuel	Electronique (EIE)
BLOCH Daniel	Electrotechnique

Mme BOUCHE Liane	Mathématiques (CUS)
MM. BOUCHET Yves	Anatomie
BOUSSARD Jean-Claude	Mathématiques appliquées
BOUVARD Maurice	Mécanique des fluides
BRIERE Georges	Physique expérimentale
BRODEAU François	Mathématiques (IUT B)
BRUGEL Lucien	Energétique
BUISSON Roger	Physique
BUTEL Jean	Orthopédie
CHAMBLAZ Edmond	Biochimie médicale
CHAMPETIER Jean	Anatomie et organogènèse
CHIAVERINA Jean	Biologie appliquée (EFP)
CHIBON Pierre	Biologie animale
COHEN-ADDAD Jean-Pierre	Spectrométrie physique
COLOMB Maurice	Biochimie médicale
CONTE René	Physique
CROUZET Guy	Radiologie
DURAND Francis	Métallurgie
DUSSAUD René	Mathématiques (CUS)
Mme ETERADOSSI Jacqueline	Physiologie
MM. FAURE Jacques	Médecine légale
GAVEND Michel	Pharmacologie
GENSAC Pierre	Botanique
GIDON Maurice	Géologie
GRIFFITHS Michaël	Mathématiques appliquées
GROULADE Joseph	Biochimie médicale
HOLLARD Daniel	Hématologie
HUGONOT Robert	Hygiène et Médecine préventive
IDELMAN Simon	Physiologie animale
IVANES Marcel	Electricité
JALBERT Pierre	Histologie
JOLY Jean-René	Mathématiques pures
JOUBERT Jean-Claude	Physique du Solide
JULLIEN Pierre	Mathématiques pures
KAHANE André	Physique générale
KUHN Gérard	Physique
Mme LAJZEROWICZ Jeannine	Physique
MM. LAJZEROWICZ Joseph	Physique
LANCIA Roland	Physique atomique
LE JUNTER Noël	Electronique
LEROY Philippe	Mathématiques
LOISEAUX Jean-Marie	Physique nucléaire
LONGEQUEUE Jean-Pierre	Physique nucléaire
LUU DUC Duong	Chimie organique
MACHE Régis	Physiologie végétale
MAGNIN Robert	Hygiène et mécecine préventive
MARECHAL Jean	Mécanique
MARTIN-BOUYER Michel	Chimie (CUS)
MAYNARD Roger	Physique du Solide
MICHOULIER Jean	Physique (I.U.T. "A")
MICOUD Max	Maladies infectieuses
MOREAU René	Hydraulique (INP)
NEGRE Robert	Mécanique
PARAMELLE Bernard	Pneumologie
PECCOUD François	Analyse (IUT B)

MM.	PEFFEN René	Métallurgie
	PELMONT Jean	Physiologie animale
	PERRET Jean	Neurologie
	PERRIN Louis	Pathologie expérimentale
	PFISTER Jean-Claude	Physique du Solide
	PHELIP Xavier	Rhumatologie
Mle	PIERY Yvette	Biologie animale
MM.	RACHAIL Michel	Médecine interne
	RACINET Claude	Gynécologie et obstétrique
	RICHARD Lucien	Botanique
Mme	RINAUDO Marguerite	Chimie macromoléculaire
MM.	ROMIER Guy	Mathématiques (IUT B)
	ROUGEMONT (DE) Jacques	Neuro-Chirurgie
	SHAN Jean-Claude	Chimie générale
	STIEGLITZ Paul	Anesthésiologie
	STOEBNER Pierre	Anatomie pathologique
	VAN CUTSEM Bernard	Mathématiques appliquées
	VEILLON Gérard	Mathématiques appliquées (INP)
	VIALON Pierre	Géologie
	VOOG Robert	Médecine interne
	VROUSSOS Constantin	Radiologie
	ZADWORNY François	Electronique

MAITRES DE CONFERENCES ASSOCIES

MM.	GOLDSCHMIDT Hubert	Mathématiques
	SIDNEY STUARD	Mathématiques pures
	YACOUD Mahmoud	Médecine légale

CHARGES DE FONCTIONS DE MAITRES DE CONFERENCES

Mme	BERIEL Hélène	Physiologie
M.	LACOUME Jean-Louis	Electrotechnique
Mme	RENAUDET Jacqueline	Microbiologie

Qu'il me soit permis d'exprimer ici ma reconnaissance à Monsieur J. BESSON, Professeur à l'Université Scientifique et Médicale de Grenoble, pour l'honneur qu'il m'a fait en acceptant la présidence du Jury, pour ses nombreux conseils et pour les discussions fructueuses que nous avons eues.

Je voudrais remercier également Monsieur P. DUCROS, Professeur à l'Université Scientifique et Médicale de Grenoble, d'avoir bien voulu faire partie du Jury de cette thèse.

Je remercie Messieurs A. BOURRET, Ingénieur au C.E.A., et M. VERDONE, Adjoint au Chef du Laboratoire de Microélectronique du LETI, pour l'intérêt qu'ils ont manifesté pour mon travail ; leur aide et leurs conseils ont grandement aidé à la réalisation de cet ouvrage.

Je remercie enfin mes camarades des services de Physique du Solide, de Métallurgie et du L.E.T.I. auprès desquels j'ai pu trouver une collaboration active et amicale et plus particulièrement Messieurs, M. DUPUY, N. GARREL, J.M. PENISSON, A. RENAULT, L. REVOIL, G. SYLVESTRE.

Le C.E.A. et le L.E.T.I. m'ont offert l'hospitalité et fournit les moyens matériels pour mener à bien cette étude. Qu'ils trouvent ici l'expression de ma gratitude.

Que Monsieur G. DUPOUY, Directeur Honoraire du C.N.R.S., Membre de l'Académie des Sciences, trouve ici l'expression de ma reconnaissance pour m'avoir autorisé à utiliser le Microscope Electronique de 1 MeV de Toulouse, ainsi que son équipe pour son aide efficace.

Je remercie très sincèrement Madame M. JEAN, et Messieurs P. NOEL et A. FERRIERE qui ont assuré la réalisation matérielle de cet ouvrage.

PLAN DE LA THESE

ooooooo

INTRODUCTION

CHAPITRE I - GENERALITES

I.1 - Comportement des Impuretés dans le Silicium

I.1.1. - Propriétés semi-conductrices

I.1.2. - Systèmes Si-P et Si-B

I.1.2.1. - Solubilité subsitutionnelle

I.1.2.2. - Solubilité interstitielle

I.1.3. - Contraintes introduites dans le Silicium par les i
retés en solution.

I.1.4. - Diffusion dans les systèmes Si-P et Si-B

I.2. - Techniques de diffusion utilisées pour la préparation
de nos échantillons

I.2.1. - Préparation des échantillons

I.2.2. - Conditions de diffusion du phosphore

I.2.3. - Calcul du profil de diffusion

I.2.4. - Formes des profils de diffusion

I.3. - Méthodes d'études

I.3.1. - Mesures électriques

I.3.2. - Attaque chimique

I.3.3. - Les rayons X

I.3.4. - La microscopie Electronique

CHAPITRE II - OBSERVATION DES DEFAUTS EN MICROSCOPIE ELECTRONIQUE

II.1. - Défauts dans le silicium

II.1.1. - Dislocations

II.1.1.1. - Rappels

II.1.1.2. - Mouvement des dislocations

II.1.1.3. - Dislocations dans le réseau diamant
II.1.1.3.1. - Dislocations parfaites
II.1.1.3.2. - Dislocations partielles
II.1.1.3.3. - Fautes d'empilement
II.1.2. - Boucles de dislocations
II.1.3. - Précipités
II.1.3.1. - Notion de cohérence
II.1.3.2. - Différents types de précipités

II.2. - Interaction du faisceau électronique avec un cristal parfait
II.2.1. - Théorie cinématique
II.2.2. - Théorie dynamique
II.2.3. - Interaction inélastique
II.2.4. - Théorie dynamique avec absorption

II.3. - Interaction du faisceau électronique avec un cristal déformé
II.3.1.- Fautes d'empilement
II.3.1.1. - Défaut parallèle à la surface
II.3.1.2. - Défaut non parallèle à la surface
II.3.2. - Dislocations
II.3.3. - Boucle de dislocation
II.3.4. - Précipités
II.3.4.1. - Contrastes de l'image
II.3.4.2. - Influence sur la diffraction

II.4. - Stéréoscopie

CHAPITRE III - RESULTATS EXPERIMENTAUX

III.1. - Etude des petits défauts
III.1.1. - Etude des contrastes pour les défauts de différentes tailles
III.1.2. - Etude de l'orientation
III.1.3. - Répartition en nombre, en taille, et en profondeur
III.1.3.1. - Répartition en nombre
III.1.3.2. - Répartition en taille
III.1.3.3. - Répartition en profondeur

III.1.4. - Recherche des vecteurs de Burgers caractérisant la déformation introduite par les précipités

III.1.4.1. - Contraste résiduel

III.1.4.2. - Recherche de l'orientation du vecteur de Burgers

III.1.5. - Sens du vecteur de Burgers

III.1.5.1. - Méthode d'Ashby et Brown

III.1.5.2. - Méthode de la variation du contraste du défaut suivant le signe de $(\vec{g}.\vec{b})\ \vec{s}$

III.1.6. - Grandeur du vecteur de Burgers

III.1.7. - Etude du cliché de diffraction

III.1.8. - Etude d'un recuit isochrone

III.2. - Etude des dislocations

III.2.1. - Analyse des réseaux de dislocation obtenus

III.2.1.1.- Détermination des vecteurs de Burgers

III.2.1.2.- Influence des coins de fenêtres

III.2.2. - Répartition comparée des densités des dislocations et des précipités

III.2.3. - Interaction dislocations-précipités au cours d'un recuit

III.3. - Correlations entre les mesures electriques et les défauts observés

CONCLUSION

INTRODUCTION

La technologie des circuits intégrés s'oriente progressivement vers la réalisation de composants de plus en plus complexes. De tels ensembles réalisent de meilleures performances (augmentation de la vitesse, de la fréquence, diminution de la puissance consommée), sont plus fiables et meilleur marché par fonction réalisée.

L'obtention de tels résultats implique, à chaque niveau de l'élaboration une meilleure qualité des matériaux de départ et une connaissance plus approfondie des mécanismes mis en jeu dans les processus technologiques. De nombreuses techniques de caractérisation chimiques et physiques, sont utilisées à cet effet.

La diffusion est le processus thermique le plus largement utilisé dans la réalisation de dispositifs en technologie plane. Une meilleure connaissance des résultats fournis par ce processus est susceptible d'accroître notablement la qualité et le rendement des dispositifs élaborés.

Parallèlement à l'utilisation d'autres méthodes, il nous est apparu que la microscopie électronique permettait d'accéder d'une manière très fine aux défauts créés par diffusion.

Dans le travail qui suit nous présentons donc les résultats d'une étude par microscopie électronique de jonctions n-p obtenues par diffusion d'un élément donneur, le phosphore, dans du silicium de type p, uniformément dopé au bore lors du tirage du cristal de départ.

Les jonctions localisées par masquage par la silice thermique constituent l'élément de base de tout dispositif intégré sur silicium. Elles mettent déjà en évidence les défauts qui peuvent être dûs au matériau de base, à la diffusion elle-même et aux contraintes aux bords des fenêtres. L'étude de telles jonctions

permet donc l'observation des phénomènes les plus simples, les échantillons ayant subi un nombre limité de traitements, et cependant représentatifs des dispositifs réels.

Notre travail comportera plusieurs parties :

- un rappel général sur les systèmes silicium-phosphore et silicium-bore, les techniques de diffusion et les méthodes d'études qui ont été appliquées à ce problème.

- une description des méthodes d'observation utilisées en microscopie électronique et une analyse générale des contrastes des défauts.

- la présentation et la discussion des résultats.

CHAPITRE I

GENERALITES

I.1. - COMPORTEMENT DES IMPURETES DANS LE SILICIUM -

I.1.1. - Propriétés semi-conductrices

Le silicium pur cristallise dans le système cubique type diamant et possède quatre électrons de valence. C'est un semiconducteur intrinsèque dont la largeur de bande d'énergie interdite est de 1,10 eV à 300 K, donc bien supérieure à l'énergie d'agitation thermique kT à cette même température. La concentration intrinsèque de porteurs n_i sera faible, de même que les mobilités μ_t des trous. La conductivité électrique σ, faible elle aussi, s'exprime par :

$$\sigma = | e | n_i (\mu_e + \mu_t)$$

ou e est la charge de l'électron.

Pour le silicium à 300 K :

$$n_i = 1{,}4.10^{10} \text{ cm}^{-3}$$

$$\mu_e = 1.600 \text{ cm}^{-2} \text{ V}^{-1}.\text{s}^{-1}$$

$$\mu_t = 400 \text{ cm}^2. \text{ V}^{-1}.\text{s}^{-1}$$

soit une résistivité $\rho = 2{,}6.10^5$ Ω.cm.

On obtient un semiconducteur extrinsèque en introduisant en position substitutionnelle dans le cristal de silicium un atome donneur (P, As, Sb...) possédant cinq électrons de valence ou un atome accepteur (B, Ga, In, Al) possédant trois électrons de valence.

Dans le cas d'un silicium extrinsèque de type n, quatre électrons de l'atome donneur participent à des liaisons avec les quatre atomes de silicium voisins la fonction d'onde du cinquième électron s'étendant sur une région comprenant de nombreux atomes de silicium.

Autrement dit, l'énergie d'ionisation de cet électron est très faible, de l'ordre de 0,044 eV dans le cas du phosphore.

On a ainsi introduit dans le cristal suivant le schéma de la fig.1 :

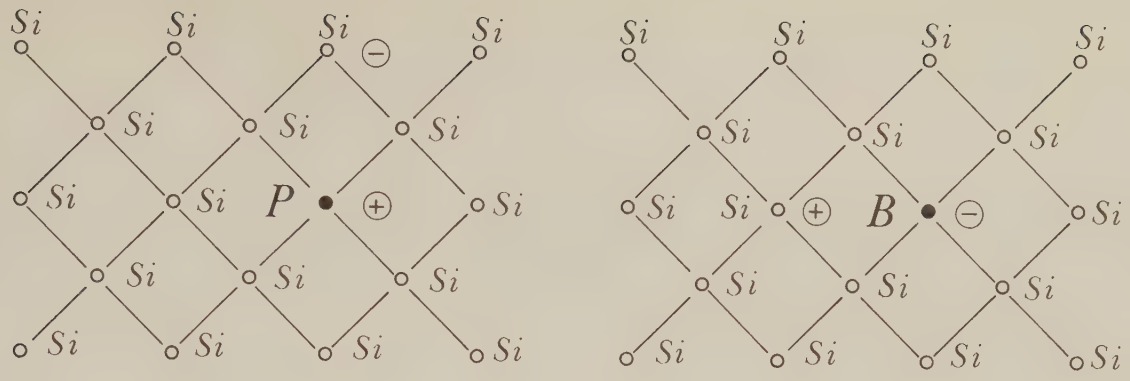
- une charge libre négative
- une charge fixe positive.

De même un atome accepteur, ici de bore, aura tendance à s'ioniser négativement pour compléter sa liaison avec un quatrième atome de silicium. Son affinité électronique est aussi de 0,044 eV, donc de l'ordre de grandeur de l'énergie d'agitation thermique.

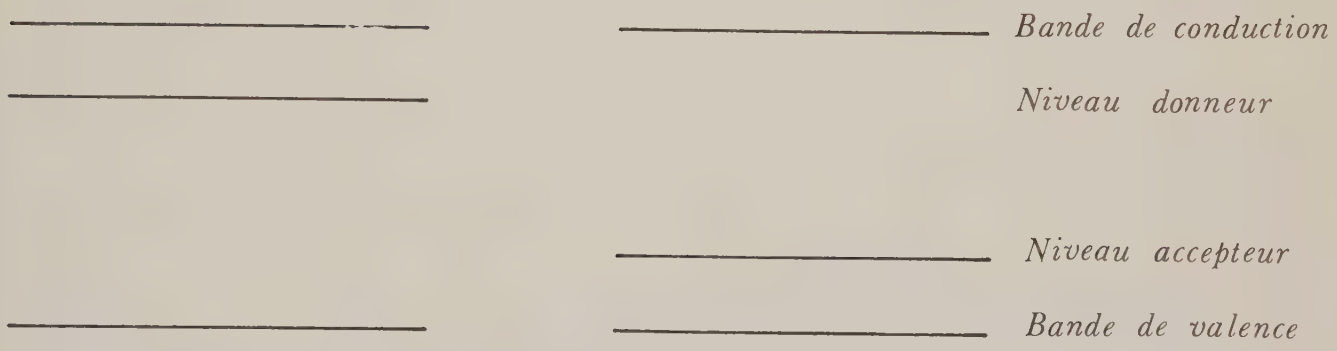
On a alors dans le cristal :

- une charge libre positive
- une charge fixe négative.

Dans le schéma de bande l'introduction de ces atomes perturbe le potentiel cristallin et introduit un niveau donneur proche de la bande de conduction ou un niveau accepteur proche de la bande de valence, comme l'indique la fig.1, ce qui permet le passage d'un électron du niveau donneur dans la bande de conduction ou de la bande de valence dans le niveau accepteur, c'est-à-dire dans ce dernier cas, la création d'un trou dans la bande de valence.



(a)



(b)

Fig. 1 - (a) Comportement électrique du bore et du phosphore dans le silicium

(b) Schéma de bandes

Cependant, le bore et le phosphore peuvent aussi, selon les conditions de diffusion, se placer sous forme neutre en position interstitielle et les caractéristiques électriques du silicium ne seront pas modifiées.

Nous allons donc étudier le comportement de ces impuretés en solution dans le silicium.

I.1.2. - Systèmes Si-P et Si-B

L'observation des diagrammes de phase (fig. 2 et 3) (1), Si-B et Si-P montre que, dans les deux cas, les valeurs de la solubilité atomique limite sont très faibles :

- 2,5 % à 1050°C pour le phosphore d'après Trumbore (1) (fig.4) soit une concentration de $1,25.\ 10^{21}$ at.cm^{-3}. L'accord n'est cependant pas fait sur la valeur exacte de cette solubilité.

- 1,25 % à 1050°C pour le bore soit une concentration de $6,25.10^{20}$ at.cm^{-3} d'après Sleptsov et Samsonov (3).

En outre, les diagrammes de phase mettent en évidence l'existence au dessous de 1200°C des composés B_4Si, B_6Si et SiP.

Les valeurs de solubilité limite tiennent compte à la fois de la solubilité sous forme interstitielle et substitutionnelle. Nous allons considérer les facteurs déterminant le type de solubilité pour chaque cas.

I.1.2.1.- Solubilité substitutionnelle.

Pour que l'atome de soluté se place facilement en position substitutionn il faut qu'il ait un rayon sensiblement égal à celui du solvant, l'écart relatif ne devant pas dépasser 15 %.

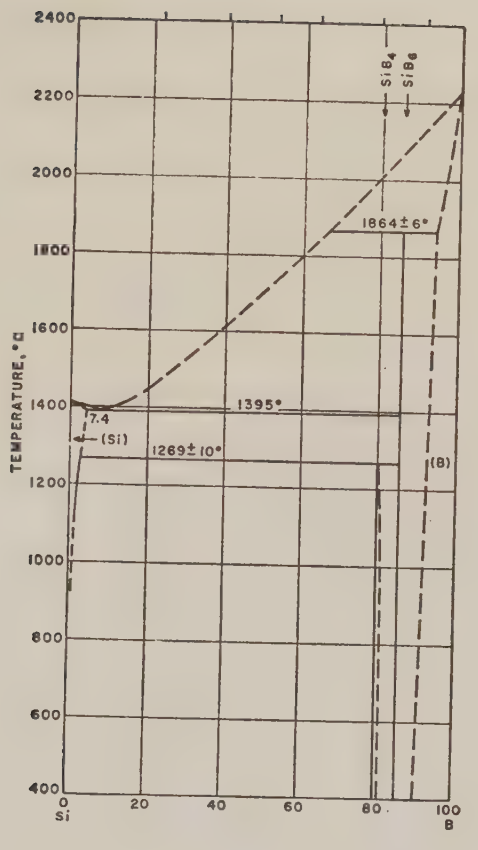


Fig. 2 - Diagramme de phase silicium-bore (1)

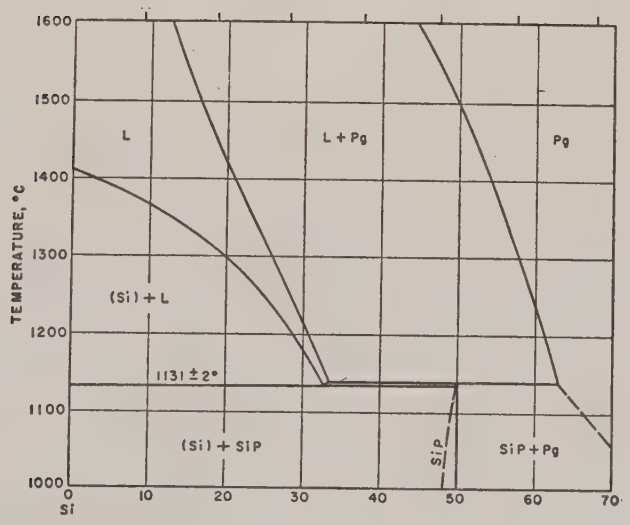


Fig. 3 - Diagramme de phase silicium-phosphore (1)

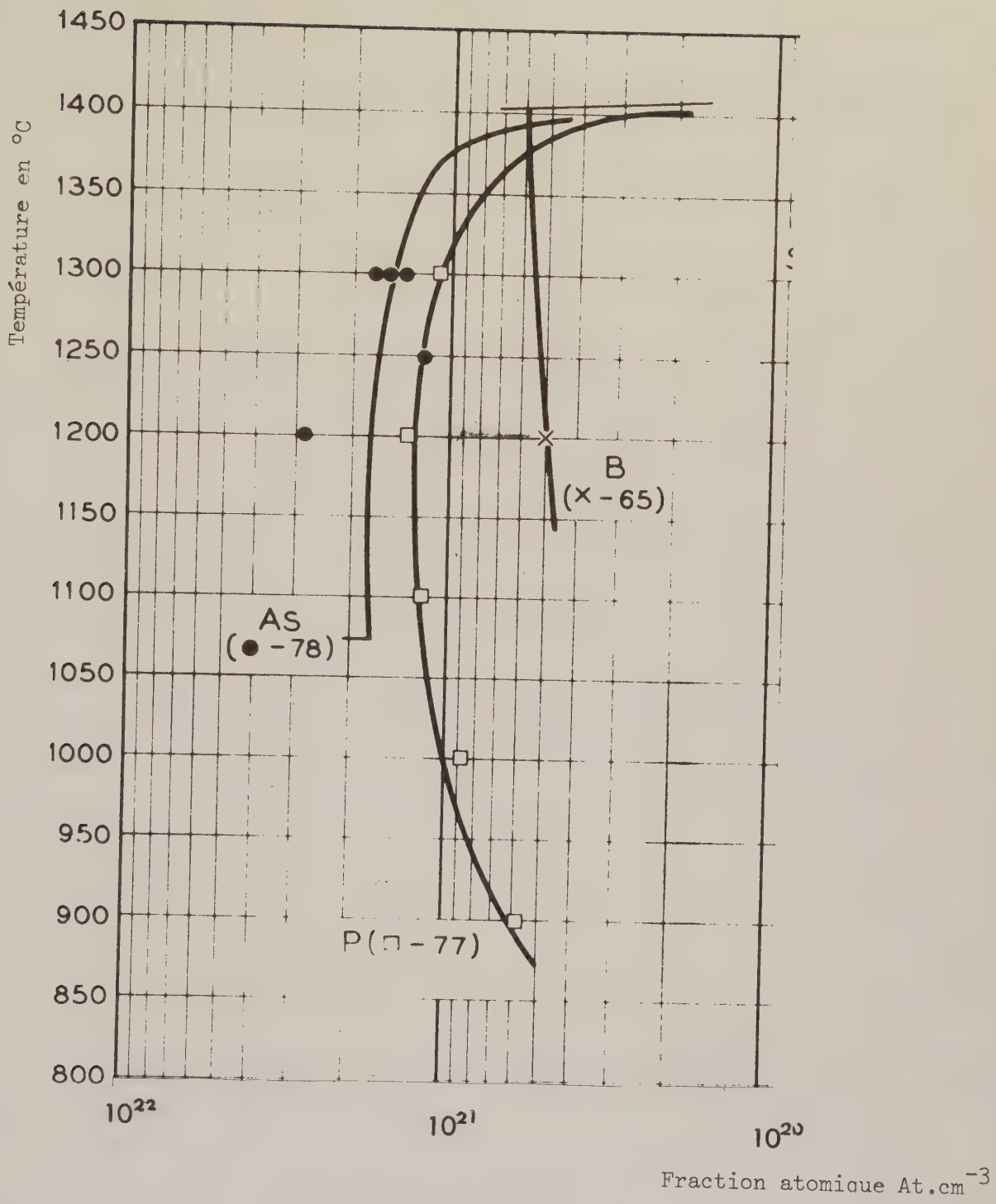


Fig. 4 - Solubilités solides de diverses impuretés dans le silicium d'après Trumbore (2)

Les rayons tétraédriques du bore, du phosphore et du silicium sont les suivants (4) :

B : 0,88 Å
P : 1,10 Å
Si : 1,17 Å

Le rayon atomique du phosphore vaut 94 % de celui du silicium, celui du bore 75 % seulement.

D'autre part, l'énergie de la liaison Si-Si est de 1,84 eV (5). Nous avons calculé les valeurs des énergies de liaison Si-P et Si-B en partant des valeurs correspondantes pour les liaisons P-P (51,3 kcal.mole^{-1}) et B-C (78,9 kcal mole^{-1}) données par Pauling et en utilisant la formule :

$$E(A\text{-}B) = 1/2\ [\ E(A - A) + E(B - B)\ ] + 23\ (x_A - x_B)^2$$

x_A et x_B étant les électronégativités prises dans l'échelle d'électronégativité de Pauling.

Les valeurs obtenues sont les suivantes :

E (Si - P) = 2,12 eV
E (Si - B) = 3,1 eV

Ces données laissent prévoir une solubilité substitutionnelle bonne pour le phosphore mais plus faible pour le bore.

I.1.2.2.- Solubilité interstitielle

La solubilité interstitielle dépend des rayons des atomes de bore et de phosphore par rapport à celui des sites interstitiels tétraédriques (r_T = 2,32 Å) et octaédriques (r_H = 2,22 Å) dans le silicium (6).

Elle dépend aussi de l'énergie de formation de l'atome interstitiel dans le réseau.

Les expériences de diffusion (7) ont démontré que le bore peut se placer en position interstitielle.

Il en serait de même pour le phosphore, selon certains auteurs, à haute température. (7-8).

I.1.3. - Contraintes introduites dans le silicium par les impuretés en solution -

L'introduction d'atomes d'impuretés, bore ou phosphore, en position substitutionnelle, dans le cristal de silicium, aura tendance à resserrer les mailles du réseau. Cette contraction a été mesurée par Rayons X (9, 10, 11) en fonction de la concentration d'impuretés en solution (fig. 5). Le coefficient de contraction de réseau β a été calculé (11) et a pour valeur :

$\beta = 2{,}3.10^{-24}$ cm^3. atome $^{-1}$ pour le bore
$\beta = 7{,}2.10^{-25}$ cm^3. atome $^{-1}$ pour le phosphore.

Le bore, de plus petite taille, introduit une contrainte plus importante que le phosphore.

Les contraintes dépendant de la concentration, un gradient de concentration va entraîner l'apparition d'un gradient de contraintes qui, une fois la limite élastique dépassée, provoquera la création de réseaux de dislocations (12).

I.1.4. - Diffusion dans les systèmes Si-P et Si-B

A faible concentration la diffusion des atomes de bore et de phosphore se fait par un mécanisme substitutionnel (13) et le coefficient de diffusion va dépendre de la concentration des lacunes dans le silicium.

Les coefficients de diffusion et les énergies d'activation calculés à partir de ces hypothèses coïncident bien avec les valeurs expérimentales (Fig.6).

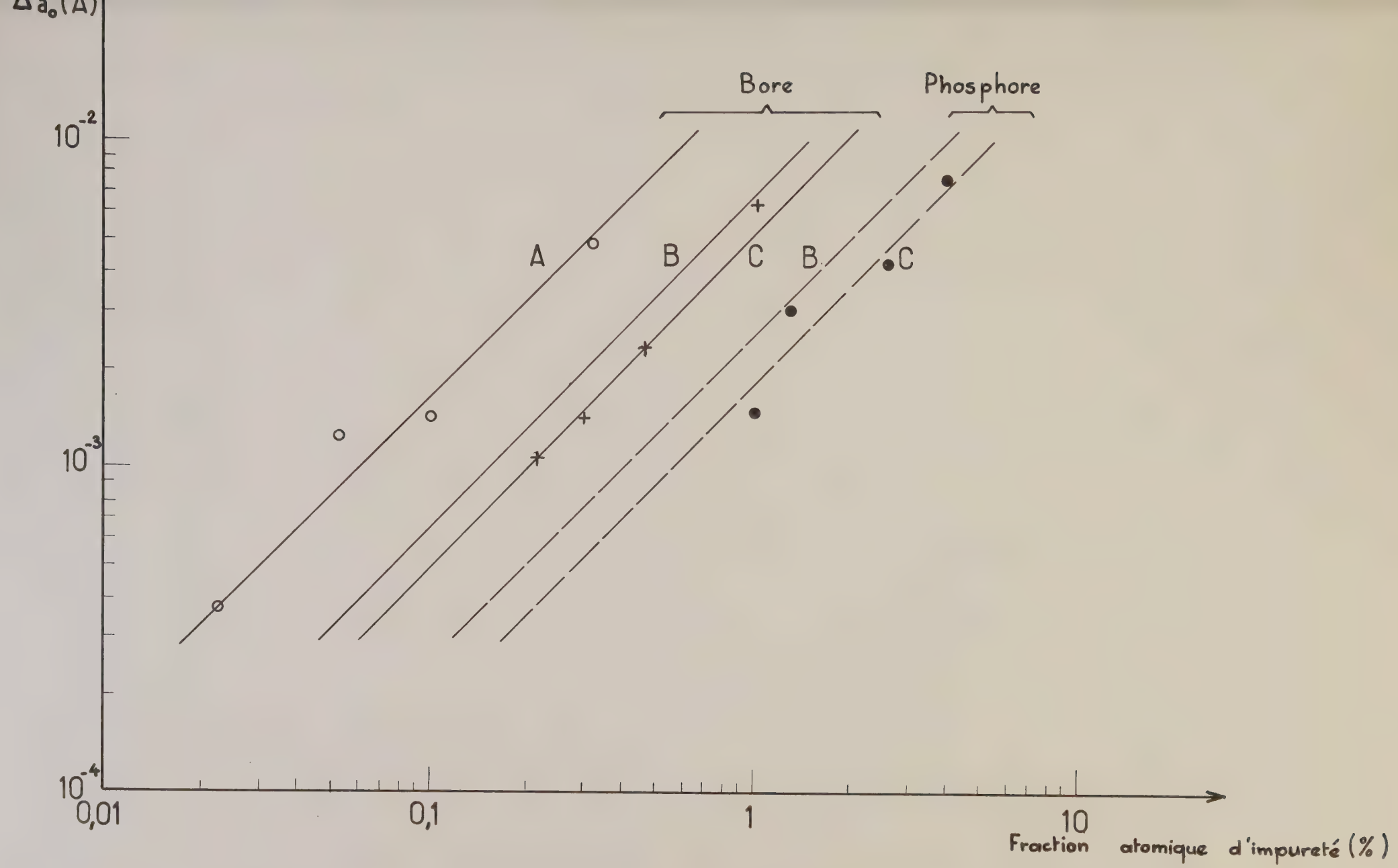


Fig. 5 - Contraction du réseau en fonction de la concentration d'impuretés dissoutes d'après les résultats obtenus par Horn (A), Pearson et Bardeen (B) et Cohen (C) (11)

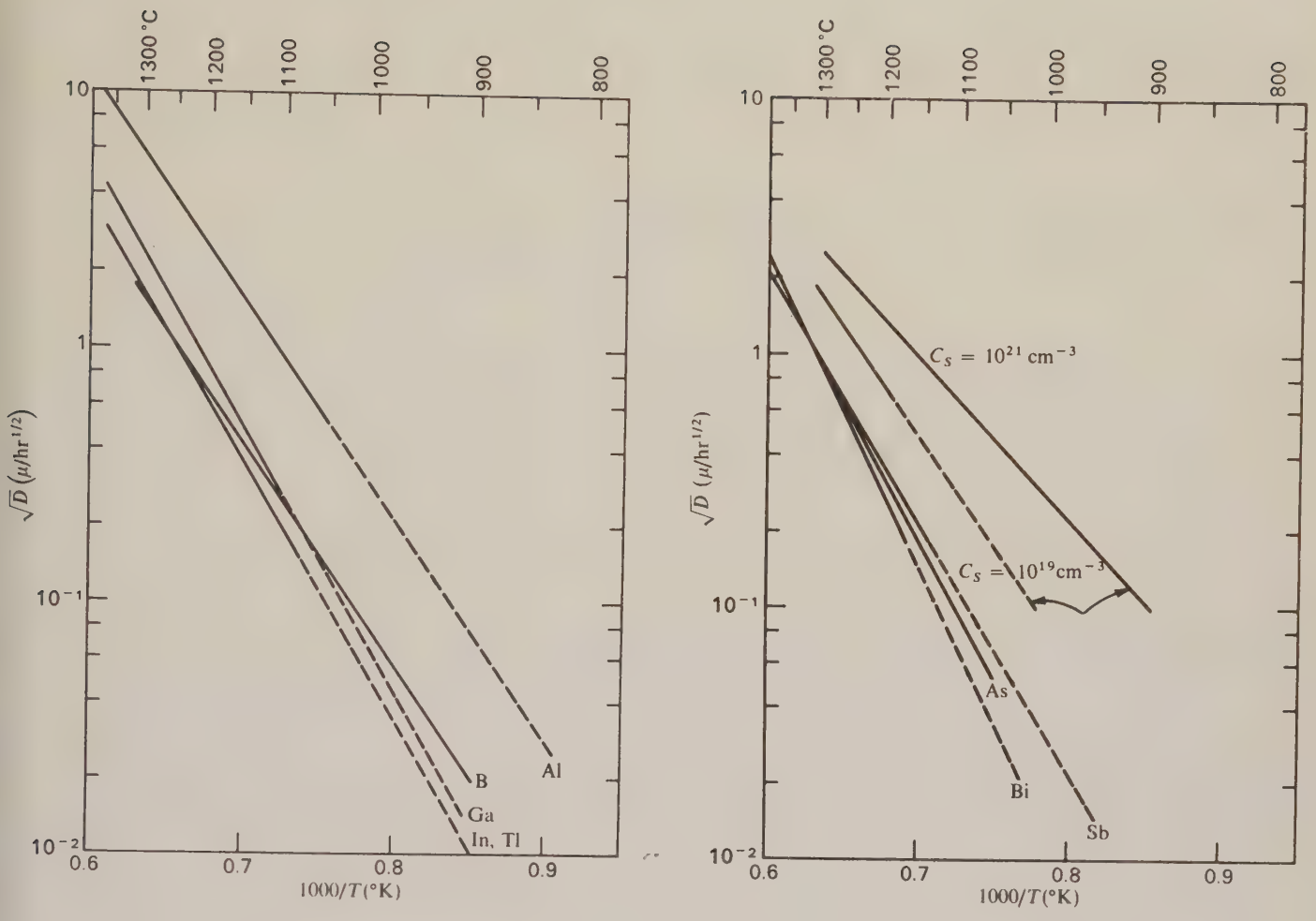


Fig. 6 - Courbes expérimentales donnant le coefficient de diffusion d'atomes accepteurs (a) et donneurs (b) dans le silicium (22)

Cependant les lacunes pouvant jouer elles mêmes le rôle d'accepteur, certaines sont chargées négativement et vont influer sur la diffusion des atomes d'impuretés. Le champ électrique créé par le gradient de concentration en impuretés influera lui aussi sur la diffusion. L'importance de ces effets augmente avec la concentration.

D'autre part, à très forte concentration, on observe une augmentation anormale du coefficient de diffusion. Plusieurs suppositions sont avancées :

- diffusion sous forme interstitielle (7,8)
- diffusion par un mécanisme d'interstitiel étendu (ou crowdion) (7)
- formation de boucles de dislocations (14)
- sursaturation en lacunes produites à partir du mouvement des crans de dislocations (15)
- formation d'un composé avec le soluté (16).

Pour l'instant, l'expérience n'a pas tranché et ces hypothèses sont encore débattues.

I.2. - TECHNIQUES DE DIFFUSION UTILISEES POUR LA PREPARATION DE NOS ECHANTILLONS -

I.2.1. - Préparation des échantillons

Le lingot de silicium dopé au bore est découpé en tranches qui sont ensuite polies mécaniquement et chimiquement. On fait croître alors une couche d'oxyde en surface en les portant à 1050°C sous atmosphère d'azote et d'oxygène.

Cette couche d'oxyde est gravée de façon à mettre à nu le silicium aux endroits où l'on veut réaliser des diodes par diffusion.

1.2.2. - Conditions de diffusion du phosphore

Les conditions ont été étudiées en détail par Baudeau (17) . La diffusion se fait en deux étapes successives à 1050°C :

- un prédépôt de courte durée pendant lequel la pastille est balayée par l'oxychlorure de phosphore véhiculé par un gaz porteur composé d'un mélange

d'azote et d'oxygène.

A ce stade, on a diffusion à faible profondeur dans le silicium et formation superficielle d'un verre au phosphore qui servira de source d'impuretés au deuxième stade.

- une redistribution de longue durée pendant laquelle la diffusion se poursuit, la pastille étant maintenue sous atmosphère d'azote et d'oxygène.

La sortie du four est maintenue à 400°C. On aura donc, en sortant la pastille du four, une variation de 1000°C à 400°C puis à la température ordinaire, ce en quelques secondes. La pastille subit donc une sorte de trempe.

Les concentrations en phosphore dans le verre et le silicium vont dépendre de la température, du débit du gaz porteur et de sa concentration en oxychlorure de phosphore. Cependant les valeurs de ces paramètres fluctuent au cours de la diffusion et ne peuvent pas toujours être déterminées avec précision. Les concentrations en phosphore, estimées à priori à partir des conditions expérimentales, n'ont donc qu'une valeur indicative.

Enfin la profondeur de jonction x_j dépend du temps et de la température de redistribution.

Deux teneurs en oxychlorure de phosphore du gaz ont été utilisées :

- l'une de 2000 vpm conduit à une plaquette comportant peu de défauts, ce sont les conditions correspondant à ce que nous appelons "diffusion contrôlée"

- l'autre de 11000 vpm conduit à une plaquette comportant une densité importante de défauts, c'est le cas de la "diffusion non contrôlée".

1.2.3. Calcul du profil de diffusion

On sait que la diffusion d'une impureté dans un milieu cristallin est régie par les lois de Fick :

$$\vec{J} = D \overrightarrow{\text{grad}}\ C$$

$$\text{div}\ (D \overrightarrow{\text{grad}}\ C) = \frac{\partial C}{\partial t}$$

Le cas que nous étudions peut être assimilé en première approximation à la diffusion dans une seule direction, soit x, en milieu semi-infini. La 2° équation de Fick s'écrit alors :

$$\frac{\partial}{\partial x} \left(D \frac{\partial C}{\partial x}\right) = \frac{dC}{dt}$$

Dans le cas de la diffusion contrôlée nous pouvons supposer que la concentration en impuretés étant faible, D est indépendant de C d'où l'équation

$$D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} = \frac{\partial C}{\partial t}$$

Pendant le prédépôt la condition aux limites est la suivante : Une source infinie, soit une concentration en surface Co constante:.

$$C\ (o,t) = C_s$$

Le développement mathématique donne un profil de concentration en fonction erreur complémentaire

$$C\ (x, t) = C_s\ \text{erfc}\ \frac{x}{2\sqrt{Dt}}$$

Pendant la redistribution, les conditions aux limites sont :

$$C\ (0, 0) = C_s$$

$$C\ (x, 0) = 0$$

avec la relation

$$Q = \int_0^\infty C\ (x, t)\ dx$$

Q étant la quantité d'impuretés initialement déposées en surface. On néglige ici la faible diffusion qui s'est produite pendant le prédépôt. Ces conditions conduisent à un profil de concentration final en gaussienne :

$$C(x, t) = \frac{Q}{\sqrt{\pi Dt}} \exp\left(-\frac{x^2}{4\,Dt}\right)$$

Après diffusion, on mesure d'une part la profondeur de jonction x_j (18) en creusant une gorge de diamètre connu et en révélant la jonction à l'aide du réactif de Fuller. D'autre part on mesure la résistivité de la couche dopée ρ_s par la méthode des 4 pointes (19, 20).

De ces valeurs, on peut déduire, à partir des abaques d'Irvin (21) la valeur de la concentration en surface.

Tout ceci n'est évidemment valable qu'aux faibles concentrations d'impuretés pour lesquelles on peut supposer que D, coefficient de diffusion, est indépendant de la concentration.

Remarque : Il y a simultanément une diffusion latérale non négligeable qui a été calculée par Grove (22) et est représentée dans la fig. 7.

1.2.4. -:Formes des profils de diffusion

A plus forte concentration, on détermine les profils de diffusion expérimentalement, soit en mesurant la résistivité, soit à l'aide des traceurs radio-actifs, ou de la sonde ionique.

Les profils obtenus par ces trois méthodes ne coïncident pas exactement entre eux (fig. 8) . La première (mesure de la résistivité) donne la concentration en phosphore électriquement actif, c'est-à-dire en position substitutionnelle, les deux dernières donnent l'ensemble du phosphore dissous.

D'autre part, il existe une série de programmes numériques (23) qui permettent de calculer un profil résultant d'un ensemble de phénomènes physiques :

- mécanisme microscopique de diffusion (D variable)
- conditions d'échange (gaz-solide)
- oxydation du silicium avec intervention de la diffusion du phosphore dans l'oxyde et existence d'un coefficient de ségrégation à

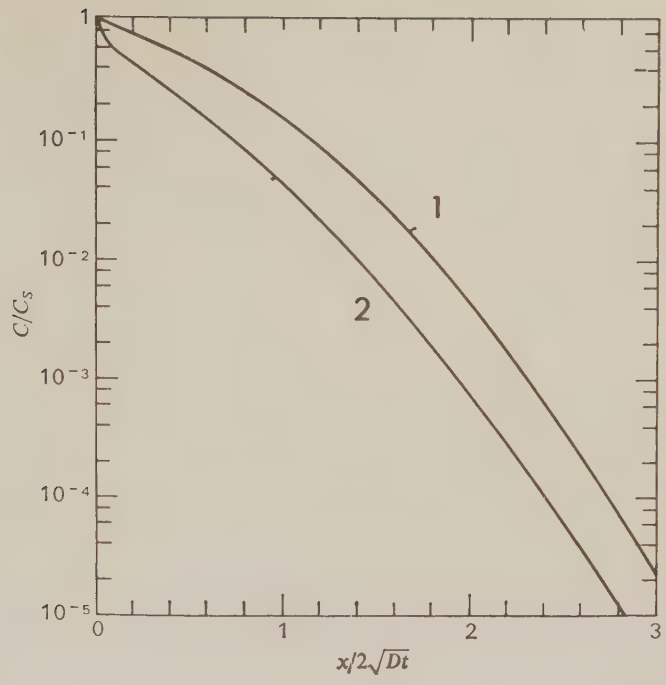


Fig. 7 - Comparaison des profils de diffusion parallèle (2) et perpendiculaire (1) à la surface après prédépôt (22)

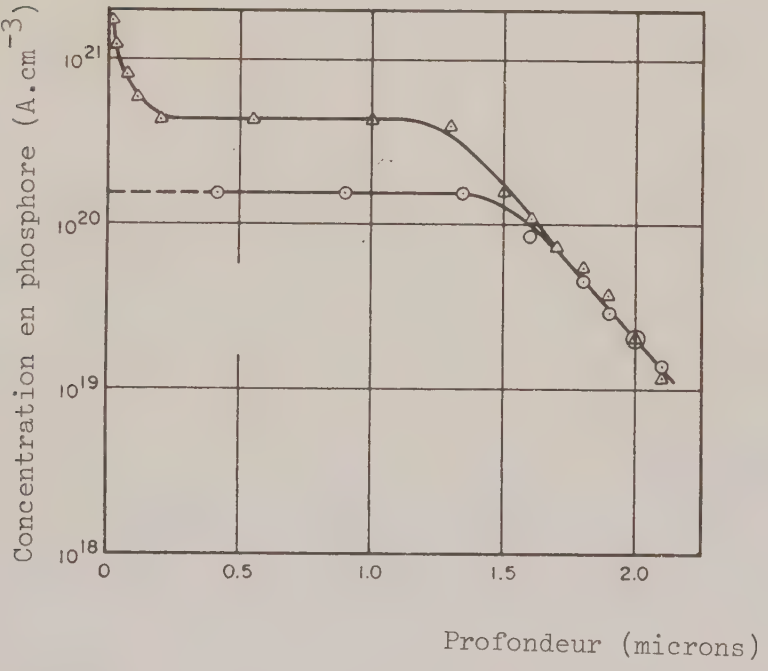


Fig. 8 - Profils de diffusion mesurés électriquement o et par traceur Δ d'après MC. DONALD et coll. (22 bis)

l'interface oxyde-silicium.

Les variations de D en fonction de la concentration sont alors représentées sur la figure 9.

1.3. - METHODES D'ETUDES -

Après diffusion sur la pastille nous vérifions si les diodes réalisées sont bonnes ou non par des tests électriques, et si des défauts ont été introduits, par attaque chimique, analyse aux RX et microscopie électronique.

1.3.1. - Mesures électriques

On polarise une diode en inverse et on mesure le courant résultant . Une caractéristique électrique d'une diode présentant une bonne tenue en tension est représentée sur la fig.10.

Il peut arriver cependant que la tension d'avalanche V_B soit anormalement faible ou bien que les courants de fuites soient importants dès l'origine, ce qui donne dans le premier cas une diode dite "pipe" dans le second cas une diode dite "soft".

Le premier type de caractéristique anormale est le plus souvent attribué à la présence de défauts dans le cristal. Ces défauts, situés dans la zone de charge d'espace favorisent, par une constante diélectrique locale plus faible que celle du silicium, la création de micro-plasmas (25). Le deuxième type de caractéristique anormale est le plus souvent dû à l'existence de courants de fuite superficiels.

Les mesures électriques permettent donc de détecter la présence dans la diode de défauts électriquement actifs.

1.3.2. - Attaque chimique

C'est le moyen d'étude le plus pratique, le plus rapide et qui nécessi le moins de matériel : il consiste à attaquer la surface à étudier par le réactif approprié pour révéler de façon préférentielle des défauts tels que :

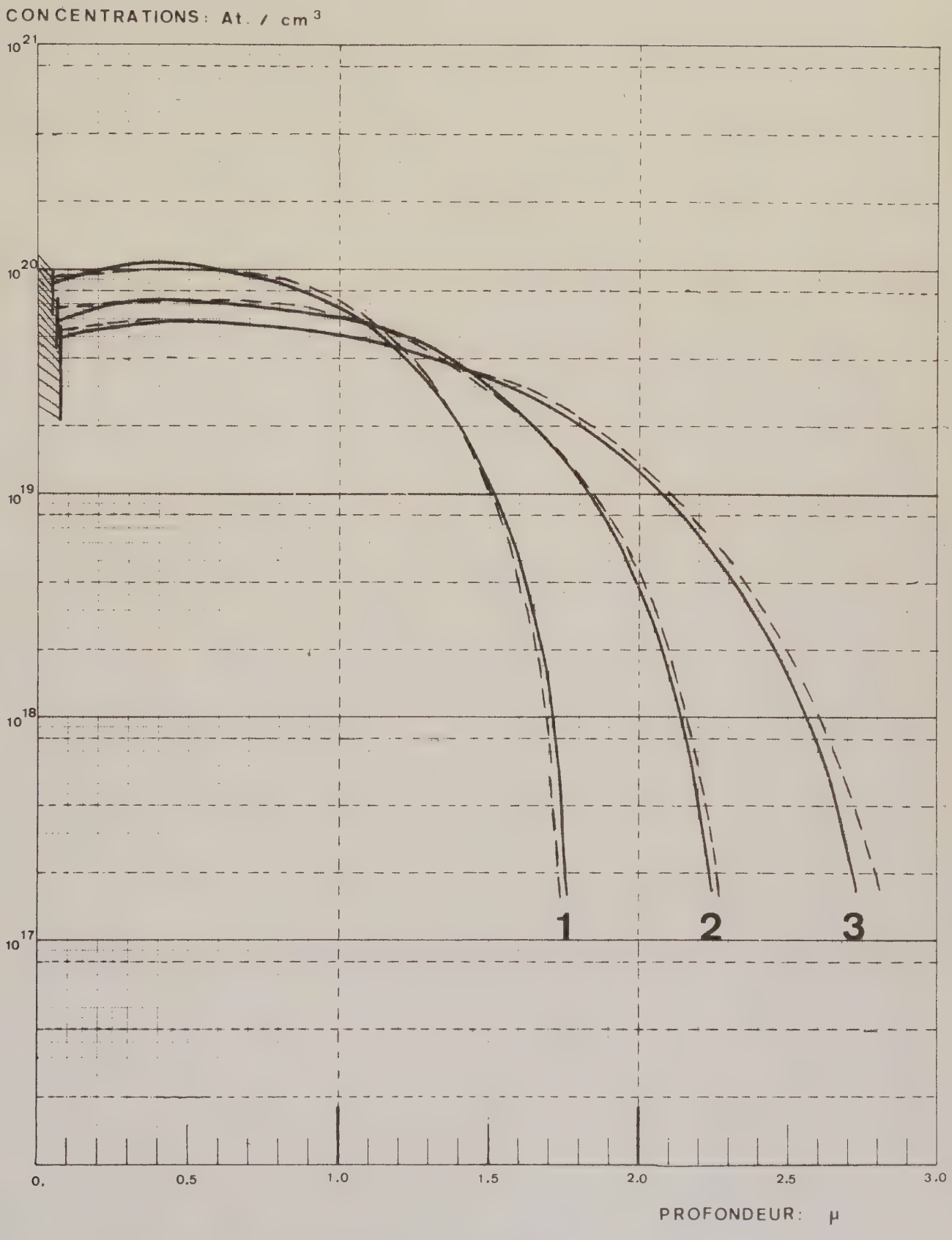


Fig. 9 - Profil théorique et expérimental de diffusion de bore (prédépôt et redistribution) (23)

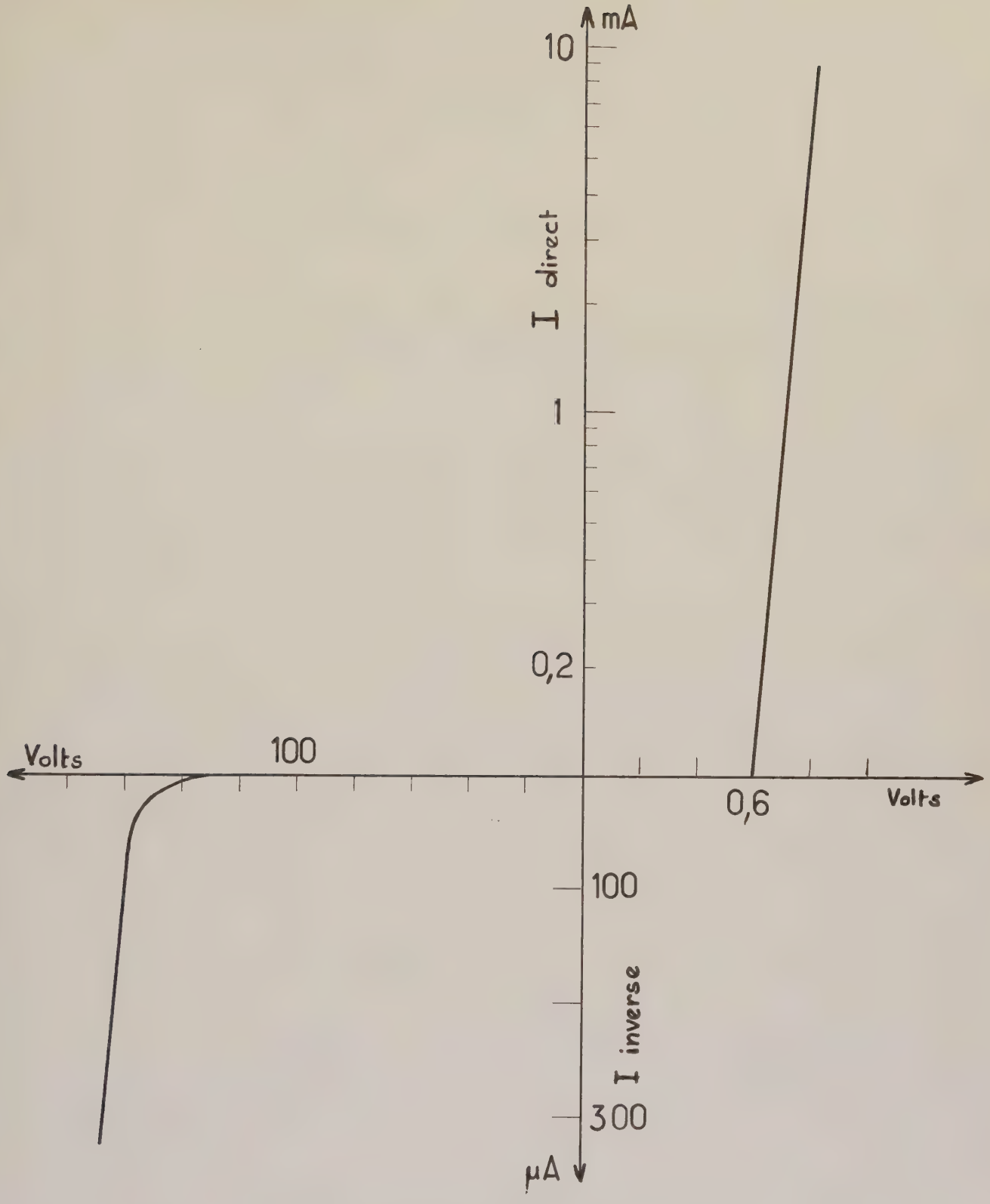


Fig. 10 - Caractéristique électrique d'une diode (24).
Les caractéristiques directes (1° quadrant) sont représentées en échelle semi-logarithmiques ; les caractéristiques inverses (3° quadrant) sont en échelles linéaires.

imperfections de surface
impuretés
précipités
dislocations
zone du cristal perturbée.

La variété des défauts susceptibles d'être révélés rend toutefois difficile l'interprétation des figures d'attaque obtenues (puits, canaux, puits en spirale).

Cependant Dash (26) a montré qu'on pouvait attribuer les puits d'attaque aux dislocations faisant avec la surface un angle supérieur à 30°. D'autre part les canaux seraient le fait de dislocations parallèles à la surface et résidant dans la zone attaquée.

Les puits d'attaque en spirale correspondraient à des dislocations vis mais la réciproque n'est pas vraie.

En conclusion, cette méthode n'est pas précise, mais donne une bonne idée de la densité de dislocations quand celle-ci n'excède pas $3.10^{3}.cm^{-2}$.

Quant aux précipités, leur mise en évidence dépend de leur composition et de l'agent chimique utilisé.

1.3.3. - Les Rayons X

Cette méthode a l'avantage de ne pas détruire le cristal étudié. Elle permet de visualiser les dislocations avec une résolution de 2µ et de déterminer leur vecteur de Burgers (27). Les dislocations peuvent être comptées jusqu'à une densité de $10^{4}.cm^{-2}$.

Etant donné leur faible résolution, les rayons X ne mettront en évidence que des précipités de grande taille. Les petits précipités seront révélés sous forme de distorsion du réseau et ne seront pas caractérisés par cette méthode.

D'autre part les rayons X sont très sensibles aux désorientations des plans cristallins et peuvent ainsi détecter les déformations élastiques dans le réseau et leur sens.

Ils sont aussi un bon outil pour évaluer de très faibles variations de paramètre cristallin.

1.3.4. - La microscopie électronique

C'est une méthode destructive qui demande préalablement l'amincissemer de l'échantillon jusqu'à 5000 Å.

Elle permet d'observer de très petits défauts, sa résolution étant de 10 Å , et de les identifier.

Par contre le champ d'observation est très faible, de l'ordre de la centaine de microns, car il est difficile d'obtenir un échantillon qui soit observable sur une grande surface.

D'où les limites d'utilisation de la méthode :

- d'une part l'échantillon devra présenter les défauts étudiés avec une densité suffisante.

- d'autre part si on veut en plus étudier les relations entre le traitement subi par l'échantillon et la présence ou l'absence de défauts, il faut que la plage de la pastille observée soit représentative de l'ensemble. Ceci exige que les défauts soient répartis de façon homogène ou que l'on conjugue la microscopie électronique avec une autre méthode d'observation permettant une vue d'ensemble de la pastille.

CHAPITRE II

OBSERVATION DES DEFAUTS EN MICROSCOPIE ELECTRONIQUE

Nous commencerons par rappeler rapidement les caracréristiques cristallographiques des défauts observés dans le silicium avant de décrire l'interaction du faisceau électronique avec le cristal parfait puis avec le cristal déformé.

II. 1. - DEFAUTS DANS LE SILICIUM -

II.1.1.- Dislocations

II.1.1.1.- Rappels

La déformation cristalline introduite par une dislocation est caractérisée par le vecteur de Burgers $\vec{b}$ de cette dislocation. Si ce vecteur est un vecteur du réseau, la dislocation est dite parfaite sinon elle est dite partielle.

Une dislocation peut être vis ou coin suivant que son vecteur de Burgers $\vec{b}$ est parallèle ou perpendiculaire à la ligne de dislocation.L. Si le vecteur de Burgers fait un angle quelconque avec la ligne de dislocation celle-ci est dite mixte.

Généralement les dislocations sont produites lorsqu'un cristal est soumis à une déformation. La ligne de dislocation est alors la limite d'une région

où s'est produit un glissement défini par le vecteur $\vec{b}$. Il n'y a pas de différence fondamentale entre la dislocation vis, coin ou mixte, si ce n'est une légère différence d'énergie élastique.

Une dislocation coin peut être représentée géométriquement par l'introduction d'un demi plan cristallin (fig. 11) une dislocation vis par une simple surface hélicoïdale (fig. 11). La représentation géométrique d'une dislocation mixte (fig. 12) est moins simple.

Les déformations introduites par la dislocation dépendent de $\vec{b}$ et L et du coefficient d'élasticité du milieu.

L'énergie emmagasinée par unité de longueur est (29)

$W = \frac{\mu b^2}{4\pi (1 - \nu)}$ pour une dislocation coin et $\frac{\mu b^2}{4\pi}$ pour une dislocat

vis, ν étant le coefficient de Poisson

μ le module de cisaillement

Comme $\nu \sim 0,3$ l'énergie d'une dislocation coin est toujours supérieure à celle d'une dislocation vis.

Cette énergie est proportionnelle au carré du vecteur de Burgers ; ainsi seules les dislocations ayant un petit vecteur de Burgers sont stables. Pour des dislocations parfaites, le nombre de vecteur de Burgers possibles est donc très restreint.

II.1.1.2.- Mouvement des dislocations

Une dislocation coin peut se déplacer par glissement dans le plan contenant la ligne de dislocation et le vecteur de Burgers, plan qui est appelé de glissement. Dans tout autre plan son mouvement fait appel à une migration d'ato du réseau à longue distance. Dans ce cas on dit que la dislocation monte. Ce mouvement est gouverné par la diffusion.

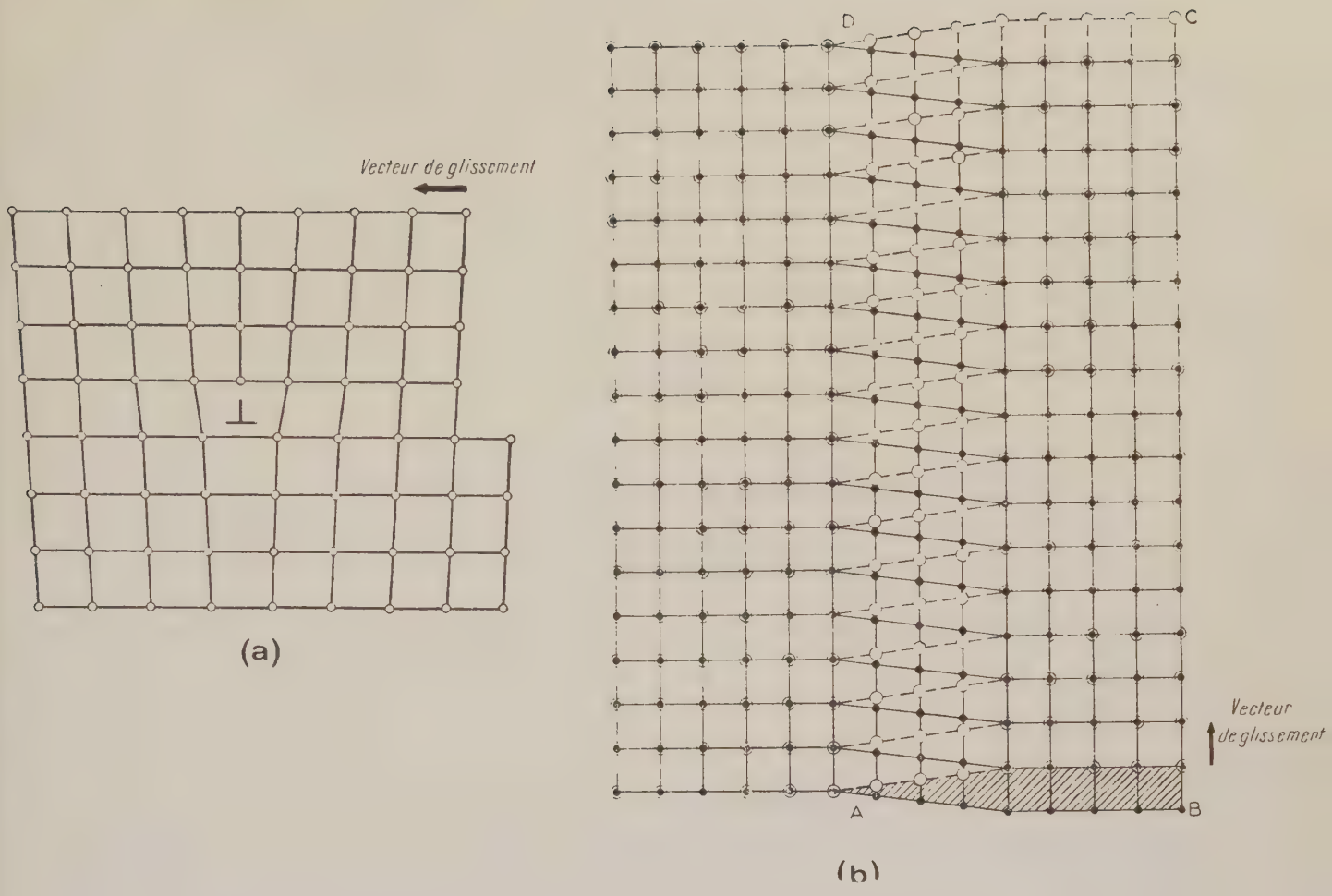


Fig. 11 - Représentation cristallographique d'une dislocation coin (a) et d'une dislocation vis (b) d'après Read (28)

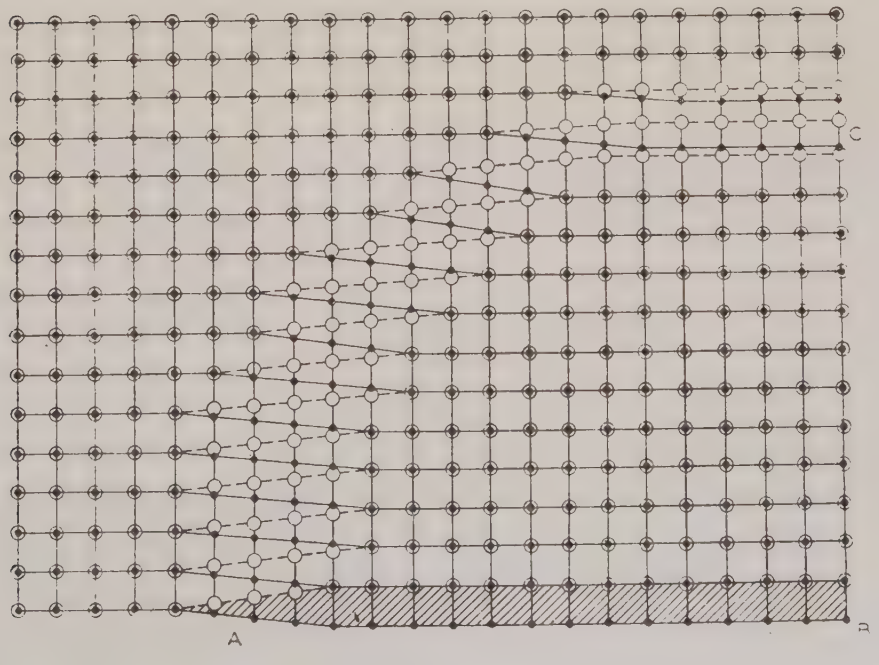


Fig. 12 - Représentation d'une dislocation mixte (28)

Par contre, une dislocation vis peut se déplacer de façon conservative dans tout plan la contenant.

Pour se déplacer par glissement, une dislocation doit vaincre des forces dites de Peierls. Ces forces (29) sont minimales lorsque le plan de glissement est un plan dense du cristal. D'autre part, elles sont plus faibles pour le déplacement de la dislocation suivant les rangées denses. C'est un effet qui est particulièrement net pour les semiconducteurs (30).

II.1.1.3. - Dislocations dans le réseau diamant

II.1.1.3.1.- Dislocations parfaites

Les plus petits vecteurs de Burgers du réseau sont du type $1/2 < 110 >$ avec $b = \frac{a\sqrt{2}}{2}$

On considérera seulement les dislocations ayant des vecteurs de Burgers de ce type, les autres étant peu stables. En effet l'énergie d'une telle dislocation dans le silicium vaut 2 eV par plan atomique d'après la valeur de μ donnée par Huntington (31).

Les configurations possibles des dislocations dans le réseau diamant ont été étudiées et réunies dans un tableau (fig. 13) par Hornstra (32). Celles qui ont été les plus observées jusqu'à présent sont du type I et II. (représentées sur la fig. 14).

La dislocation de type II ayant le plan (111) comme plan de glissement pourra se déplacer facilement : elle est dite glissile.

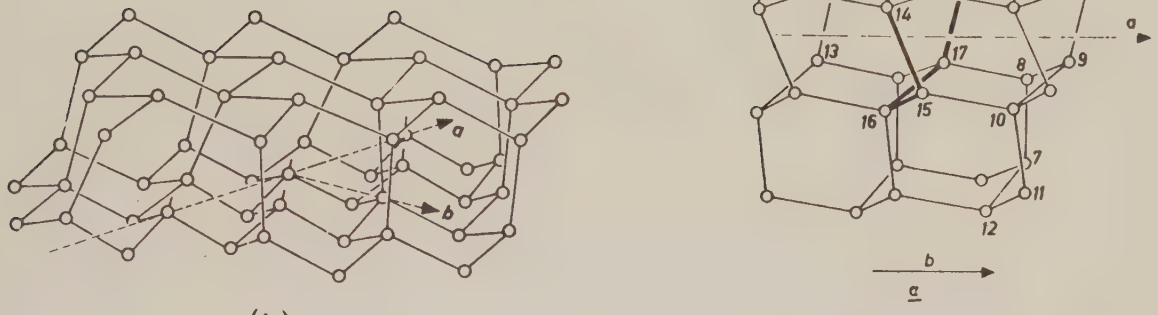
II.1.1.3.2.- Dislocations partielles

D'après Hornstra (32) les dislocations partielles les plus probables auraient des vecteurs de Burgers du type $1/6 < 112 >$. Cependant Booker et Tunstall (31 bis) ont observé dans le silicium des dislocations partielles dont le vecteur de Burgers est $\vec{b} = 1/3\ (111)$.

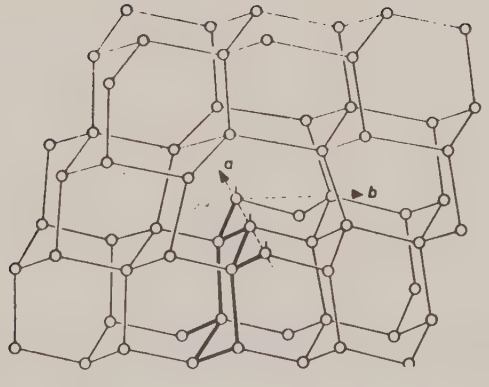
N°	$\vec{L}$	$\vec{b}$	Plan de glissement	Nombre d'électrons non appariés pour une longueur a_o
I	< 110 >	0°		0
II	< 110 >	60°	(111)	1,41
III	< 110 >	90°	(100)	2,83 au 0
IV	< 211 >	30°	(111)	0,82
V	< 211 >	90°	(111)	1,63
VI	< 211 >	73°13'	(311)	2,45 ou 0,82
VII	< 211 >	54°44'	(110)	1,63 ou 0
VIII	< 100 >	90°	(110)	2,0 ou 0
IX a	< 100 >	45°	(100)	2,0 ou 0
IX b	< 100 >	45°	(100)	2,0 ou 0

Fig. 13 - Tableau des dislocations ayant pour vecteur de Burgers $\vec{b} = \frac{1}{2} < 110 >$ dans la structure cubique diamant (32)

(a_o est le vecteur du réseau).



(b) (a)



(c)

Fig. 14 - Représentation cristallographique des dislocations de type I (a) II (c) et V (b) dans la structure cubique diamant (32). Le vecteur $\vec{a}$ représente l'axe de la dislocation, le vecteur $\vec{b}$, son vecteur de Burgers.

II.1.1.3.3.- Fautes d'empilement

Ce sont les défauts plans limités par des dislocations partielles. Dans le réseau diamant, les plans (111) se succèdent suivant une séquence AA BB CC AA BB CC . Cependant les deux plans de même noms étant solidaires, on aura les mêmes défauts d'empilement que dans un réseau c.f.c.(32) c'est-à-dire, soit de type intrinsèque (A B A B C) soit de type extrinsèque (A C B C A B C).

II.1.2.- Boucles de dislocations

Lorsque la dislocation se referme sur elle-même, on dit qu'elle forme une boucle. Ces boucles sont souvent planes et dans des plans cristallographiques simples.

On distingue deux sortes de boucles :

- $\vec{b}$ est contenu dans le plan de la boucle ; celles-ci sont "glissiles", le plan de la boucle étant souvent un plan de glissement du cristal.
- $\vec{b}$ n'est pas dans le plan de la boucle ; celle-ci est dite "prismatique".

On distingue dans ce deuxième cas les boucles du type "lacunaire" et celles du type "interstitielle", de vecteur de Burgers opposés et introduisant dans le cristal des contraintes de sens opposé, (fig. 15). Par analogie avec un précipité c les appelle souvent "précipité de lacunes" et "précipité d'interstitiels".

Si la dislocation qui forme la boucle est parfaite, la boucle est dite parfaite, sinon on dit qu'elle est imparfaite ou "fautée".

II.1.3.-.Précipités

II.1.3.1.- Notion de cohérence

Un précipité est dit cohérent si un atome de la matrice est remplacé sur chaque site du réseau par un atome du précipité et si les distorsions qui résultent des différences de dimensions des atomes ne rompent pas la continuité du réseau (33) (fig. 16).

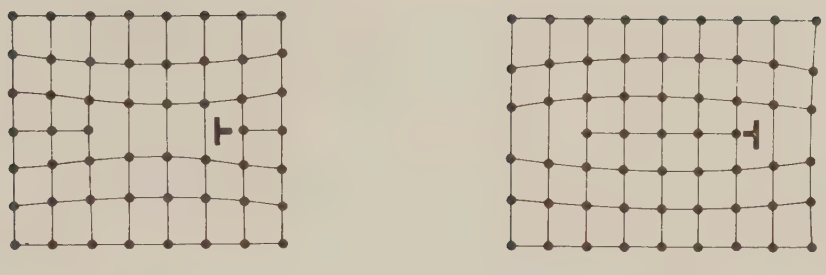
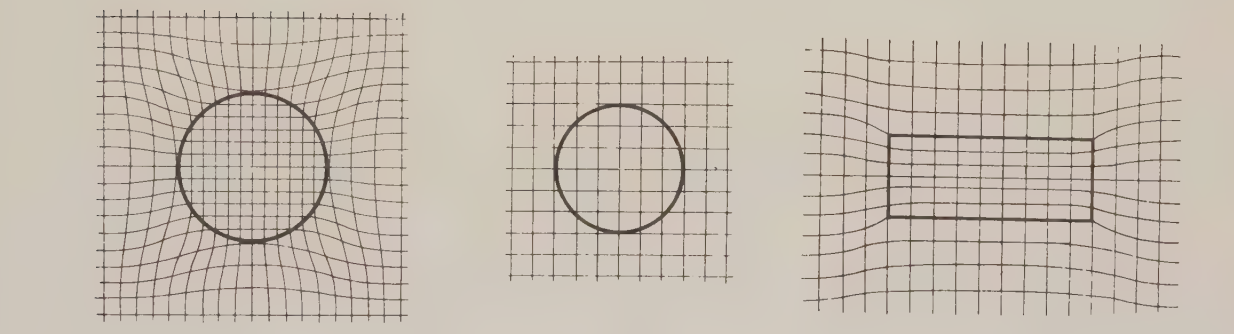


Fig. 15 - Boucles de dislocation de type lacunaire (a) et de type interstitiel (b)



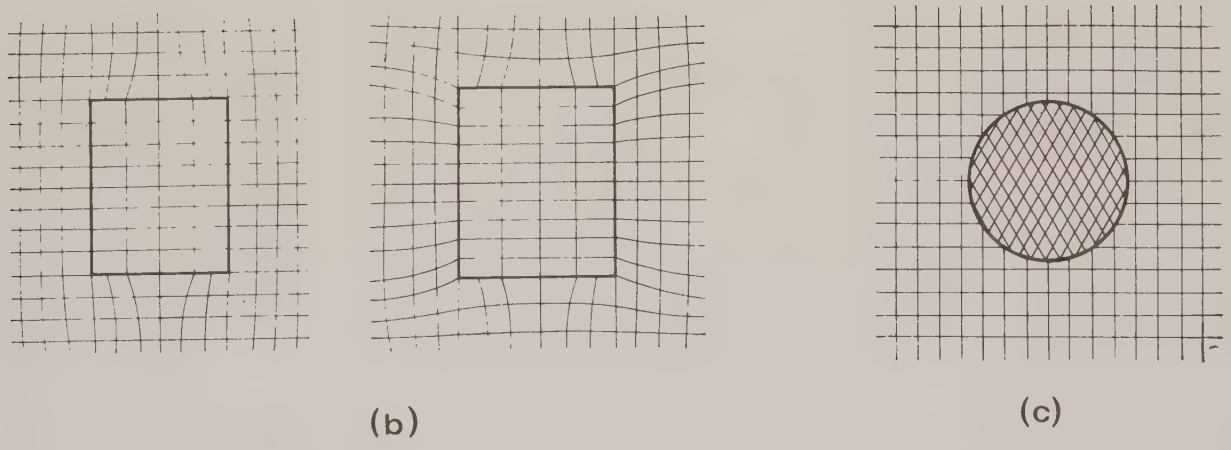


Fig. 16 - Exemples de précipités cohérents (a), semi-cohérents (b) ou incohérents (c). (34)

S'il existe une discontinuité entre les plans de la matrice et ceux du précipité, celui-ci est dit incohérent.

Si la contrainte entre les plans des deux phases est trop forte, elle aura tendance à se relâcher en introduisant une ou plusieurs dislocation à l'interface. On a alors des précipités semi-cohérents (fig. 16).

II.1.3.2.- Différents types de précipités

Les contraintes induites dans la matrice par les précipités cohérents ou semi-cohérents sont analogues à celles provoquées par des boucles de dislocation. On retrouve donc par analogie, d'une part, des précipités de type interstitiel ou extrinsèque et de type lacunaire ou intrinsèque, d'autre part des précipités parfaits ou imparfaits.

Les précipités se présentent soit sous forme sphérique ou cylindrique soit sous forme d'aiguille. Les déformations induites dans la matrice auront une symétrie sphérique ou cylindrique.

II.2. - INTERACTION DU FAISCEAU ELECTRONIQUE AVEC UN CRISTAL PARFAIT -

Notre étude a été faite en grande partie à l'aide du microscope électronique de 100 keV. Dans ce cas le meilleur contraste est obtenu lorsqu'une série de plans cristallins se trouvent en position de Bragg ou près de la position de Bragg, par rapport au faisceau incident. L'intensité des rayons émergents est alors répartie :

sur la direction incidente
sur les directions de diffraction (fig. 17).

Lorsque l'intensité est répartie principalement sur deux ondes : une onde transmise et une onde diffractée, on a réalisé l'approximation à deux ondes.

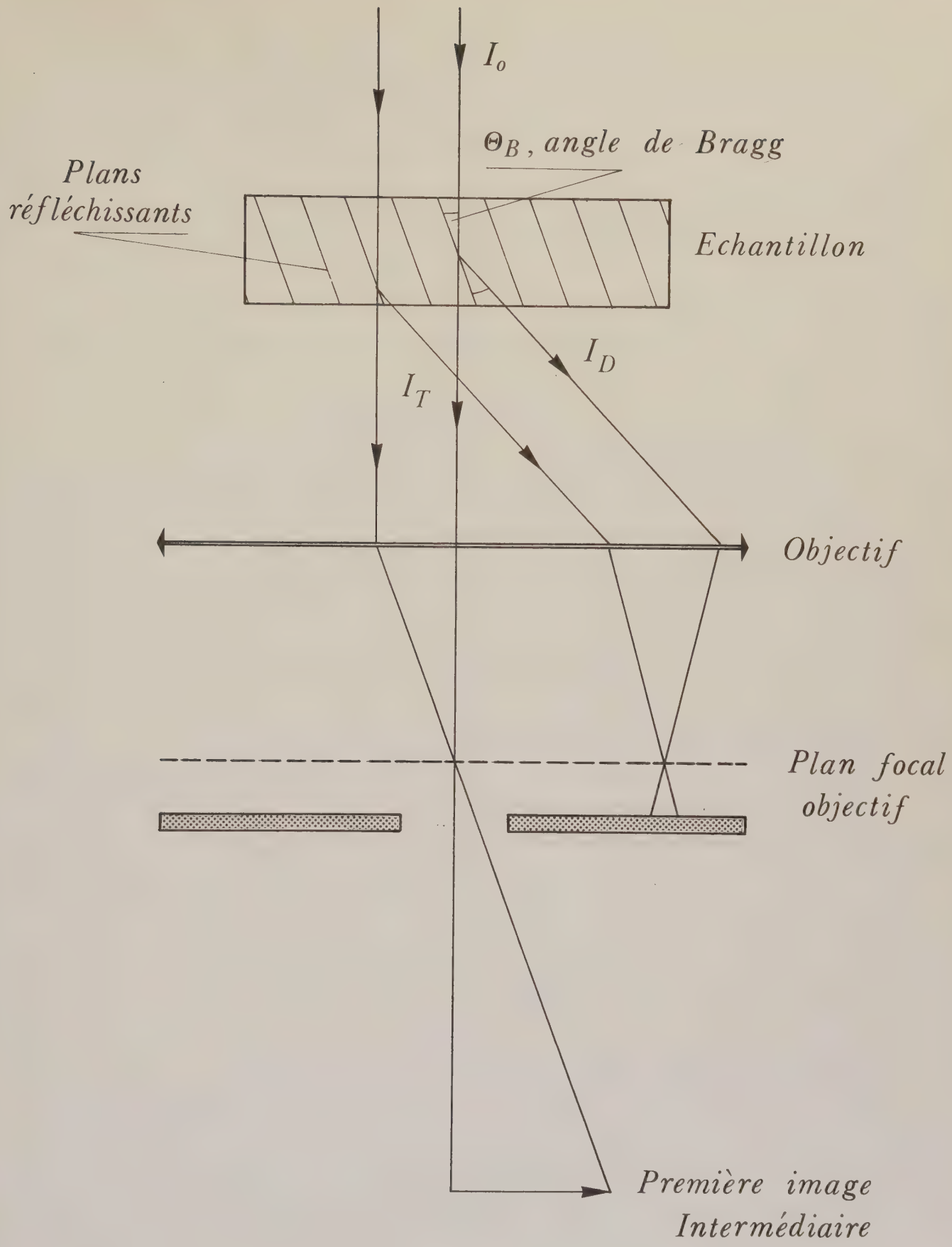


Fig. 17 - Observation d'un échantillon en diffraction et en image.

L'image obtenue avec le faisceau direct est dite "image en fond clair", celle obtenue avec le faisceau diffracté est dite "image en fond noir".

On observe la figure de diffraction donnée par l'échantillon dans le plan focal de l'objectif, comme on le voit sur la fig. 17.

Le vecteur $\vec{g}$ joignant la tache directe à la tache de diffraction choisie caractérise la famille des plans réfléchissants.

II.2.1.- Théorie cinématique

En théorie cinématique le cliché de diffraction correspond à la section par la sphére d'Ewald de la transformée de Fourier du réseau.

Si l'échantillon n'est pas infini, chaque noeud du réseau réciproque est remplacé par une figure caractéristique de la forme de l'échantillon. Ainsi pour une lame mince cette figure a la forme de bâtonnets allongés perpendiculairement au plan de l'échantillon, et centrés sur le noeud.

La longueur de ces bâtonnets est inversement proportionnelle à l'épaisseur de la lame (Fig. 18).

De plus, la faible longueur d'onde associée aux électrons se traduit par un très grand rayon pour la sphère d'Ewald.

La conséquence de ces deux éléments :

- très grand rayon de la sphère d'Ewald
- Existence des bâtonnets,

sera d'une part, que la figure de diffraction obtenue comportera en général plusieurs taches, d'autre part que la diffraction correspondant à une famille de plans donnés pourra avoir lieu, non seulement pour une orientation déterminée mais aussi pour un certain écart $\Delta\theta$ à l'angle de Bragg, caractérisé par le vecteur $\vec{s}$ parallèle au faisceau incident joignant le noeud du réseau réciproque à la sphère d'Ewald (fig. 18).

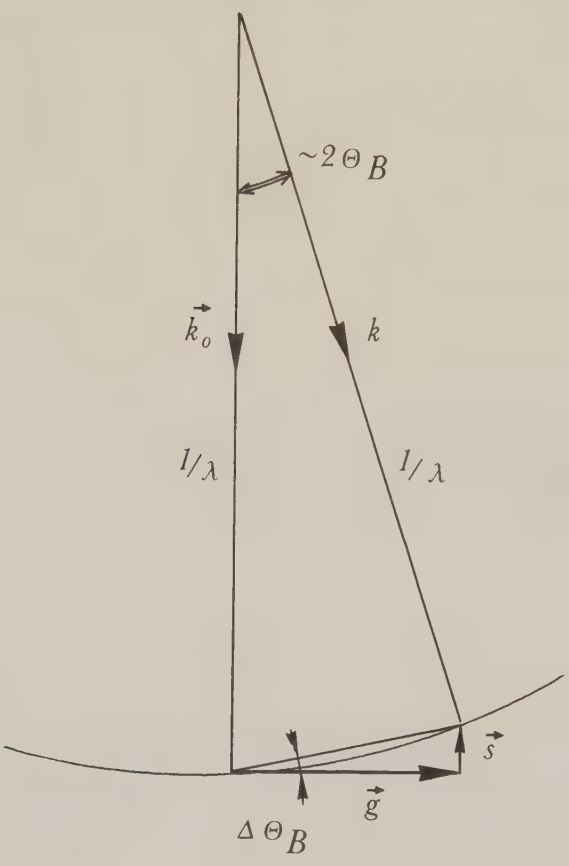


Fig. 18 - Représentation d'Ewald des faisceaux incident et diffracté dans le cas où $\vec{s}$ est négatif.

Pour le silicium l'angle de Bragg et l'écart maximal $\Delta\theta$ sont de l'ordre de 10^{-2} radian.

Dans l'approximation à deux ondes, les images obtenues en fond noir et en fond clair sont complémentaires. L'expression donnant l'intensité diffractée en un point de côte z est :

$$I_D = \frac{1}{s^2 \xi_g^2} \sin^2 \pi s z$$

s étant la longueur du vecteur $\vec{s}$ défini plus haut

ξ_g la distance d'extinction qui a pour valeur

$$\xi_g = \frac{\pi V_c \cos \theta}{\lambda F_g}$$

V_c volume de la cellule unité

θ angle de Bragg

λ longueur d'onde associée au faisceau d'électrons

F_g est le facteur de structure pour la réflexion utilisée.

La théorie cinématique est valable soit lorsque l'interaction du faisceau d'électrons avec le champ cristallin est faible donc que l'intensité de l'onde directe est peu modifiée par la diffusion, soit lorsque l'épaisseur du cristal t est de l'ordre $\xi_{g/10}$ (34 bis).

II.2.2.- Théorie dynamique

A l'incidence de Bragg ou pour les cristaux plus épais, l'interaction du faisceau électronique avec le champ cristallin devient importante ; les contrastes observés ne peuvent être expliqués que par la théorie dynamique.

Celle-ci montre que les électrons se propagent dans le cristal en formant deux champs d'ondes stationnaires dont l'un a ses ventres sur les atomes, l'autre ses noeuds. Les intensités transmises et diffractées obtenues par la théorie dynamique dans un cristal parfait sont les suivantes :

$$I_T = 1 - \frac{1}{\sigma^2 \xi_g^2} \sin^2 \pi \sigma z$$

avec

$$\sigma = \frac{1}{\xi_g} \sqrt{1 + s^2 \xi_g^2}$$

$$I_D = \frac{1}{\sigma^2 \xi_g^2} \sin^2 \pi \sigma z$$

Lorsque s augmente, σ tend vers s et on retrouve les résultats de la théorie cinématique.

II.2.3.- Interaction inélastique

Nous avons discuté jusqu'ici de l'interaction élastique du faisceau d'électrons avec le champ cristallin. Mais ce faisceau intéragit aussi inélastiquement et les effets deviennent importants dès que l'échantillon est épais.

Parmi les électrons diffusés inélastiquement certains arrivent sous l'angle de Bragg pour quelques plans du cristal ; ils sont alors réfléchis de façon préférentielle suivant des cônes très aplatis tels que POI (fig. 19). Les intersections de ces cônes avec la plaque photo sont assimilables à des droites caractéristiques des plans réfléchissants. Ces droites sont appelées lignes de Kikuchi.

Contrairement aux taches de diffraction qui apparaissent en position déterminée lorsque l'échantillon fait avec le faisceau incident un angle voisin de l'angle de Bragg, les lignes de Kikuchi se déplacent rigoureusement avec l'échantillon. Elles sont donc utiles pour orienter avec précision l'échantillon par rapport au faisceau incident. En particulier elles permettent de repérer facilement si on est à l'angle de Bragg exact (s = 0), à s > 0 ou à s < 0.

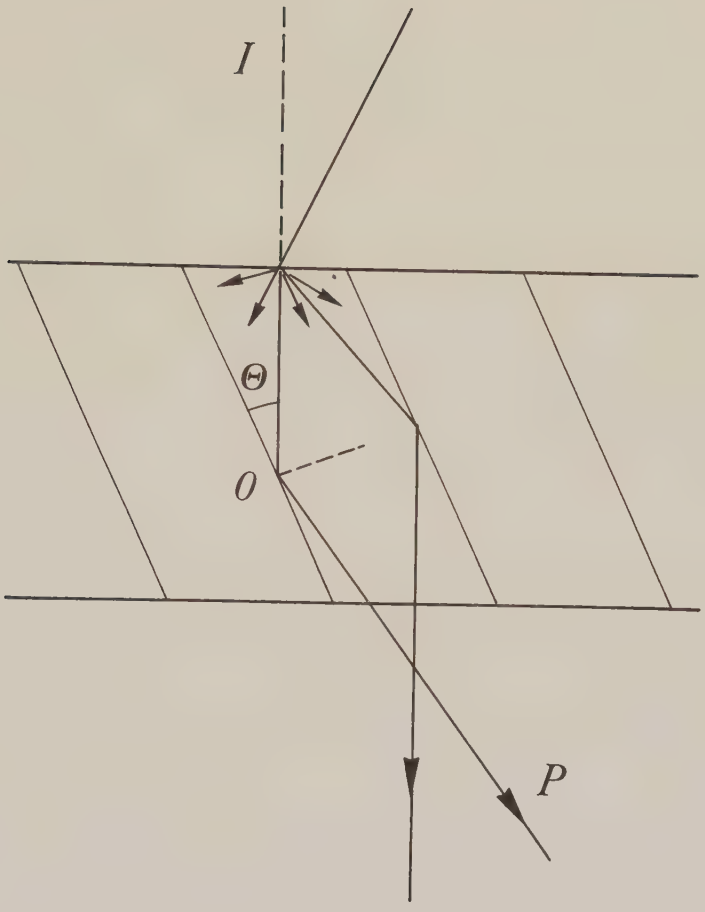


Fig. 19 - Lignes de Kikuchi

II.2.4. - Théorie dynamique avec absorption

Cependant les résultats obtenus par la théorie dynamique sous absorption (§ I.2.2.) ne concordent pas avec les contrastes observés expérimentalement dès que l'épaisseur de l'échantillon dépasse $4\,\xi_g$. En effet, en plus de l'absorption "normale" il existe une absorption "anormale" qui se manifeste par l'effet suivant : un des champs d'onde (celui dont les ventres sont sur les atomes) est plus absorbé que l'autre (effet Bormann).

On en tient compte en introduisant un potentiel imaginaire dans les formules. On arrive ainsi à rendre compte de la disymétrie de la répartition de l'intensité pour $s > o$ et $s < o$ ainsi que de la disparition des franges d'égale épaisseur qd l'échantillon devient épais.

II.3. - INTERACTION DU FAISCEAU ELECTRONIQUE AVEC UN CRISTAL DEFORME -

Les défauts sont décrits par le vecteur $\vec{R}$ représentant le déplacement d'un atome du réseau cristallin de sa position d'équilibre.

L'onde à la sortie du cristal a pour amplitude :

$$\phi_g = \frac{i\pi}{\xi_g} \int_o^t \exp (- 2 \pi i \vec{g}. \vec{R}) \exp (- 2 \pi i s z) dz$$

La déformation du réseau intervient dans l'intensité de l'onde diffractée par le terme $\exp (- 2 \pi i \vec{g}. \vec{R}.)$

II.3.1.- Fautes d'empilement

II.3.1.1.- Défaut parallèle à la surface

On a un contraste uniforme sauf lorsque le défaut se trouve à des profondeurs multiples de ξ_g auquel cas on ne voit rien. De même, le contraste est nul pour les valeurs de $\alpha = 2 \pi \vec{g}.\vec{b} = 2 n \pi$

II.3.1.2.- Défaut non parallèle à la surface

On observe des franges dont la période est

$$\frac{1}{\sigma} = \frac{\xi_g}{(1 + s^2 \xi_g^2)^{1/2}} \quad \text{à } s \neq 0$$

et $\xi_{g/é}$ pour $s = 0$ sans absorption

II.3.2.- Dislocations

L'image d'une dislocation se présente comme une ligne assez large $\xi_{g/3}$

Le contraste obtenu calculé à partir de la théorie dynamique dépend de la situation du défaut dans la lame mince observée. Ceci est dû au phénomène de battement des deux champs d'ondes, et à l'absorption préférentielle de l'un par rapport à l'autre.

Pour une dislocation inclinée, ce contraste oscille avec la périodicité ξ_g. Ces oscillations sont surtout visibles dans les parties situées en haut ou en bas de la lame. Par contre, au centre de la lame, elles sont très atténuées et l'image d'une dislocation est symétrique (Fig. 20).

Une dislocation vis de vecteur de Burgers $\vec{b}$ ne donne aucun contraste lorsque $\vec{g}.\vec{b} = 0$. Par contre une dislocation coin laisse apparaître un contraste résiduel pour cette même condition sauf lorsque $(\vec{g}\wedge\vec{b}).\vec{l} = 0$.

Ces diverses conditions permettent de déterminer le vecteur de Burgers d'une dislocation en utilisant différents vecteurs diffraction.

En outre les dislocations partielles présentent des extinctions suivant les valeurs et le signe de α (34).

II.3.3.- Boucle de dislocation

Si la boucle est de dimension supérieure à ξ_g on a le contraste de la dislocation qui la forme. Si elle est de dimension inférieure, on a une image globale présentant un contraste noir-blanc, le sens de ce contraste dépendant de la position de la boucle dans la lame mince étudiée, du type de la boucle (interstitiel ou lacunaire) et du sens de $\vec{g}$ (36). Pour une boucle de dimension voisine de ξ_g on observe un contraste en aile de papillon.

Dans le cas où la boucle est parallèle à la surface, la ligne de non contraste est perpendiculaire à $\vec{g}$.

Dans les autres cas on parle de pseudo-ligne de non contraste. La longueur de la ligne de non contraste donne la dimension en vraie grandeur de la boucle (35).

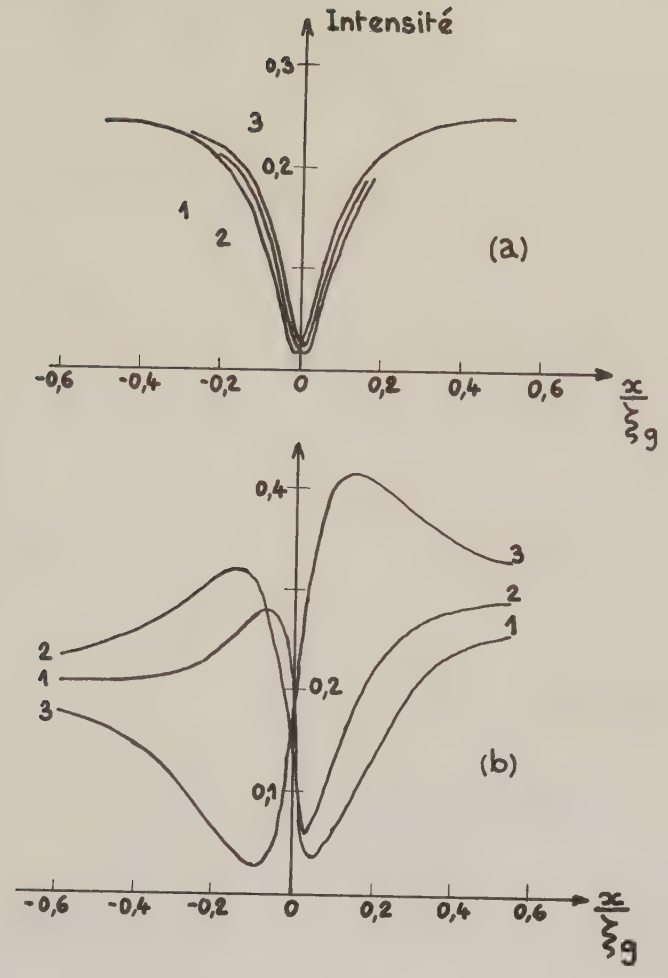


Fig. 20 - Contraste calculé en fond clair pour une dislocation vis située dans une lame mince d'épaisseur $t = 8\,\xi g$ à $\vec{s} = 0$ et $\vec{g}.\vec{b} = 1$. Les courbes 1, 2 et 3 de la fig. a correspondent à $g/\xi_g = 4$; 4,25 ; 4,50. Les courbes 1, 2, 3 de la fig. b correspondent à $g/\xi_g = 7{,}25$; 7,50; 7,75 au 0,75 ; 0,50 ; 0,25.

II.3.4.- Précipités

II.3.4.1.- Contrastes de l'image

Les contrastes peuvent être dus soit à la déformation de la matrice, soit au précipité lui-même, soit aux deux.

Ils ont été calculés par Ashby et Brown (36) pour un précipité sphérique cohérent (fig. 21). L'image correspondante présente une ligne de non contraste toujours perpendiculaire au vecteur $\vec{g}$. Ces précipités sont donc aisés à identifier. Le calcul des contrastes n'a pas été fait pour les précipités en aiguilles ou en plaquettes. Leur contraste a cependant été identifié : il est semblable à celui des boucles de dislocation car les déformations induites dans la matrice sont identiques.

II.3.4.2.- Influence sur la diffraction

Si le précipité et la matrice diffractent dans les mêmes conditions, le cliché de diffraction reste celui de la matrice.

Sinon on aura en plus les taches caractéristiques de la structure et de la forme du précipité.

II.4.- STEREOSCOPIE -

Avant de passer à l'étude des résultats expérimentaux nous allons exposer le principe de la stéréoscopie qui nous permet la mesure de la profondeur z des défauts dans les lames minces.

Cette méthode permet en outre au moyen de deux images prises sous des angles différents et observées dans un stéréoscope, une vision en relief des précipités dans la plaquette.

En effet l'image est une projection de l'échantillon sur le plan de la plaque. Si on incline l'échantillon de part et d'autre de ce plan ceci induit un déplacement de l'image du défaut observé P sur la plaque (Fig.22).

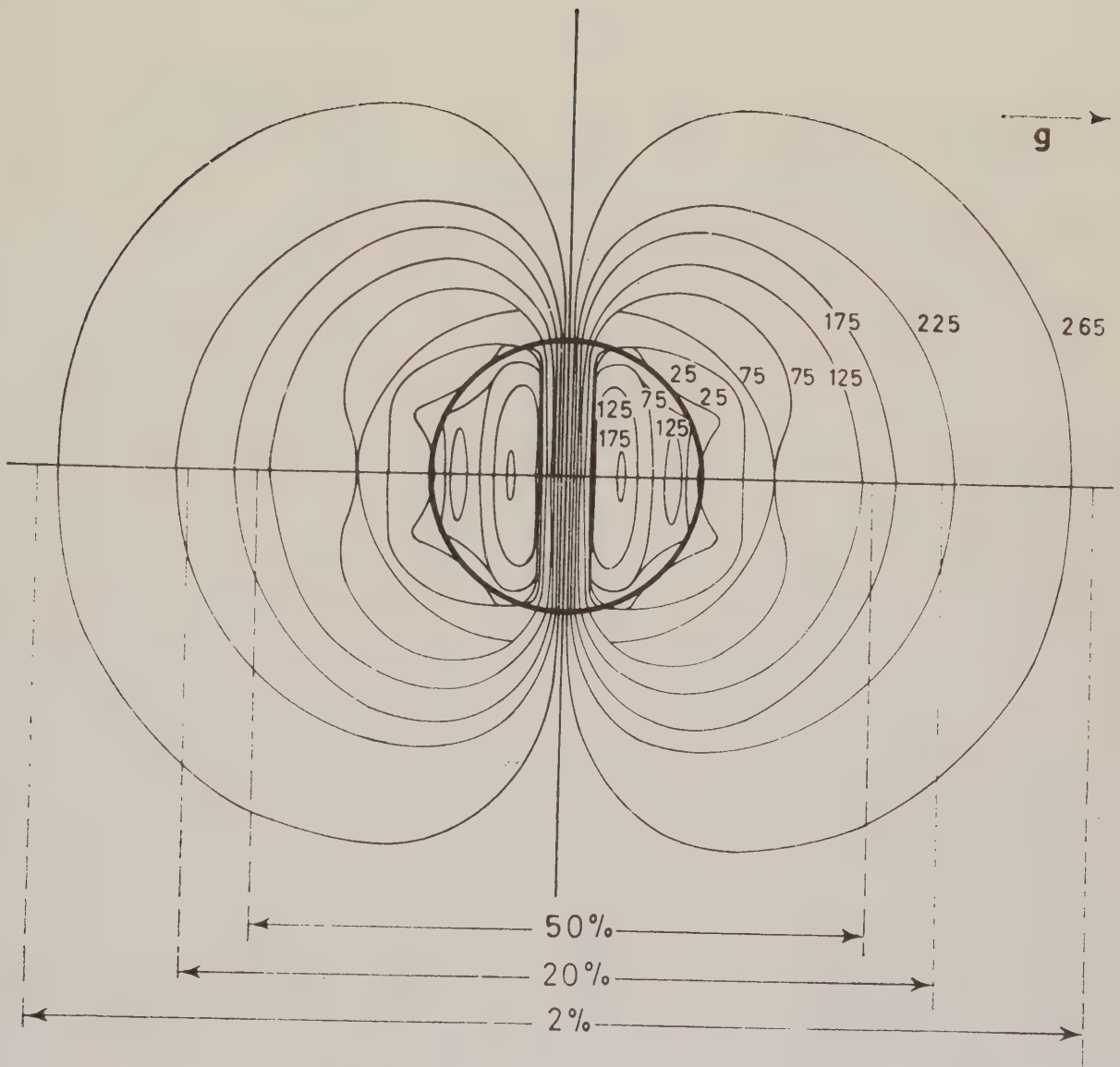


Fig. 21 - Contraste calculé d'un précipité sphérique cohérent (36)

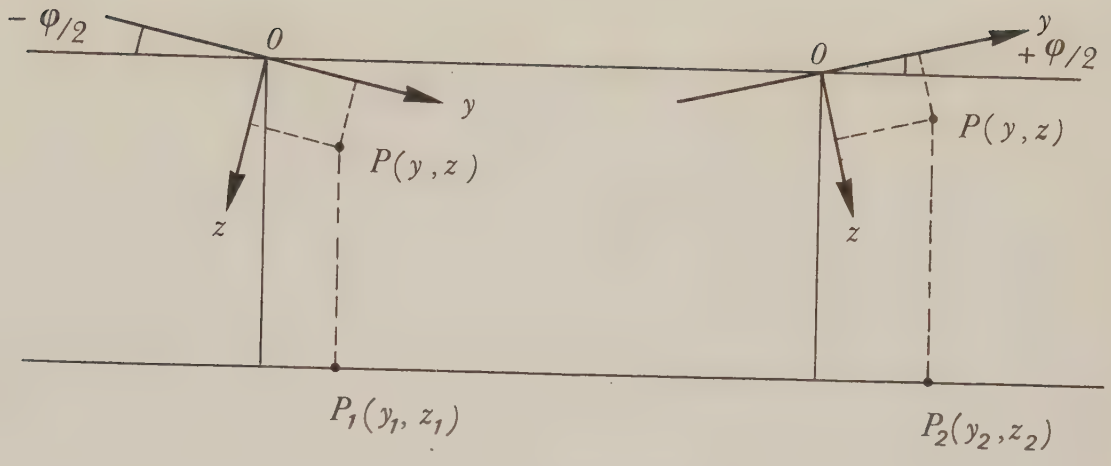


Fig. 22 - Projection sur les plaques photographiques de deux orientations pour obtenir un couple d'images stéréoscopiques.

Soient y_1 et y_2 les abscisses des images P_1 et P_2 correspondant aux deux orientations :

$$y_1 = y \cos \phi/2 - z \sin \phi/2$$
$$y_2 = y \cos \phi/2 + z \sin \phi/2$$
$$p = y_2 - y_1 = 2 z \sin \phi/2$$

La mesure de P permet d'évaluer z.

Pour connaître l'angle ϕ dont on a incliné l'échantillon, on indexe les clichés de diffraction correspondant à chacune des deux orientations. D'autre part, il faut que le défaut présente un même contraste sur les deux clichés. Ceux-ci doivent donc être pris à $\vec{g}$ et $\vec{s}$ identiques, c'est-à-dire que l'échantillon doit tourner autour d'une rangée du réseau réciproque.

Pour cela il suffit d'effectuer la rotation de façon que les lignes de Kikuchi correspondant à $\vec{g}$ soient conservées.

CHAPITRE III

RESULTATS EXPERIMENTAUX

Le silicium de départ utilisé dans cette étude pour réaliser les diodes est de type p, uniformément dopé au bore (concentration de 7.10^{15} at. cm^{-3} soit une résistivité de 2 Ω.cm). La densité de dislocations sur ces plaquettes évaluée par attaque chimique à l'aide du réactif de SIRTL (37) est inférieure à 10^3 dislocations cm^{-2}.

Pour observation au microscope électronique, les pastilles ont été amincies après diffusion au phosphore parallèlement au plan (111). Après une série d'essais portant à la fois sur la solution chimique et la technique d'amincissement ("au trempé", au jet, etc...), la solution chimique préconisée par Booker et Stickler (38) a été choisie, associée à une technique "au trempé". Le dispositif expérimental, très simple, qui a été mis en place, permet de contrôler le centrage de l'échantillon à amincir ainsi que la régularité de l'attaque. Les plaquettes sont amincies jusqu'à 5 µ, 1 µ ou 6000 Å pour les observations aux microscopes de 1 MeV, 200 keV et 100 keV.

Cet amincissement est effectué :

- soit à partir de la face non diffusée pour l'observation à 1 MeV et pour celle des précipités à 100 keV.
- soit successivement sur les deux faces pour l'observation des dislocations à 100 keV.

Les plaquettes ont subi avant observation au microscope une série de traitements thermiques susceptibles d'introduire ou de faire évoluer divers types de défauts. Nous présentons fig. 23 une classification des échantillons en fonction des quatre types de traitements thermiques que ceux-ci ont subis.

On observe sur ces échantillons deux types de défauts cristallins.

- des petits défauts localisés dans une zone d'environ 6000 Å au-dessous de la surface et qui n'apparaissent que sur les plaquettes ayant subi une diffusion non contrôlée de type 3 (fig. 23).

- des dislocations situées environ entre 2 à 10 µ en dessous de cette surface qui apparaissent aussi bien en diffusion contrôlée que non contrôlée.

Nous allons tout d'abord étudier les petits défauts, leur répartition en taille, en nombre et en profondeur, leur orientation, essayer de les caractériser en suivant leur évolution dans un recuit à haute température. Nous observerons ensuite les dislocations, leur répartition et nous rechercherons s'il existe une corrélation entre la densité des dislocations et celle des petits défauts.

Enfin nous vérifierons l'influence de ces défauts cristallins sur les caractéristiques électriques des diodes.

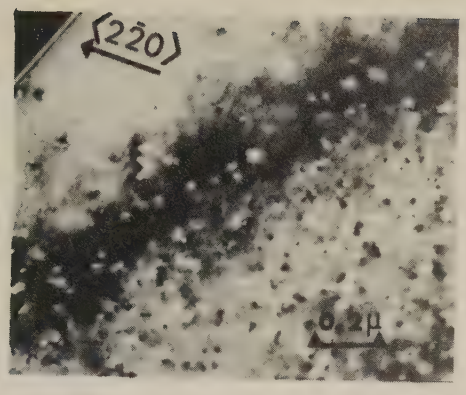
III.1. - ETUDE DES PETITS DEFAUTS -

III.1.1.- Etude des contrastes pour les défauts de différentes tailles

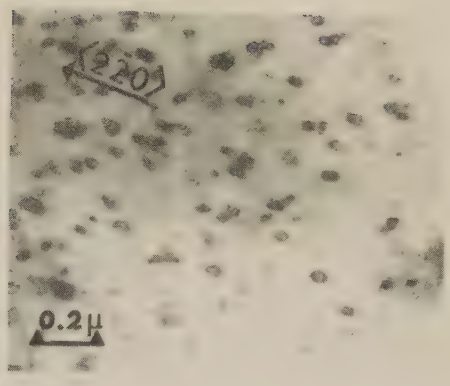
La figure 24 présente les différents contrastes produits par les défauts, lorsque la direction du faisceau d'électrons coïncide avec la direction (111) du cristal. Quand ces défauts sont de petite dimension, de l'ordre de 100 Å, c'est-à-dire bien inférieure à la distance d'extinction ξ_g ($\sim$ 700 Å) correspondant au vecteur de diffraction utilisé, on observe, en position de BRAGG, un contraste noir-blanc (fig. 24 a). Les défauts dont la taille est de l'ordre de grandeur de cette distance d'extinction (autour de 1000 Å) donnent, en position de BRAGG, un contraste en ailes de papillon (fig. 24 b) et ont, loin de la position de BRAGG, sensiblement l'aspect de grains de café (fig. 24 c).

N° du traitement		1	2	3	4
Pastille de départ		Si p 2 Ω.cm	Si p 2 Ω.cm	Si p 2 Ω.cm	Si p 2 Ω.cm
Traitement préliminaire			Pastille coupée en deux au diamant		
Oxydation O_2 humide		oui	oui	oui	oui
Gravure des fenêtres		oui	non	oui	oui
Prédépôt $POCl_3$ à 1050°C	Concentration du gaz	1.250 vpm	11.000 vpm	11.000 vpm	11.000 vpm
	temps	10 mn	10 mn	10 mn	10 mn
Redistribution sous N_2	temps	20 mn		30 mn	20 mn
Caractéristiques électriques	Résistivité moyenne	6.10^{-4} Ω.cm	5.10^{-4} Ω.cm	$5,7.10^{-4}$ Ω.cm	5.10^{-4} Ω .cm
	xj	2,1 µ	1,5 µ	3 µ	1,6 µ
Remarque				Prédépôt et redistribution dans le même four	

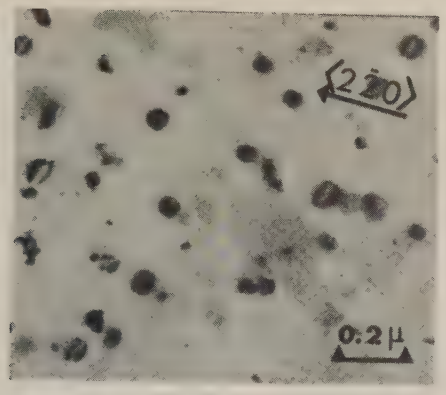
Fig. 23 - Traitements thermiques subis par les pastilles étudiées.



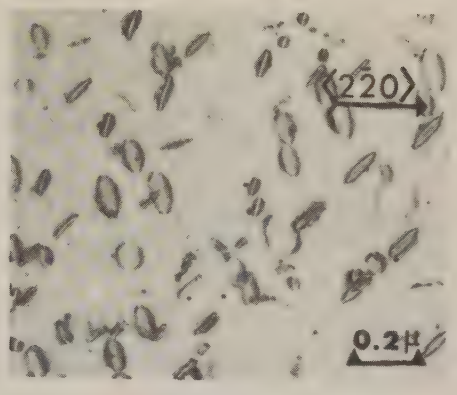
(a)



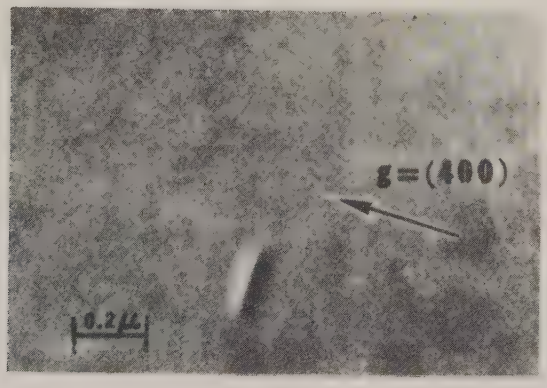
(b)



(c)



(d)



(e)

Fig. 24 - a b c d Différents contrastes observés pour les petits défauts.
e Précipités en aiguilles dans le silicium d'après THOMAS (39)

Ces contrastes correspondent à ceux déjà observés, soit pour des précipités de lacunes ou d'interstitiels, soit pour des précipités semi-cohérents d'une seconde phase dans la matrice.

Ces images présentent plusieurs orientations ; elles ne peuvent donc correspondre à des précipités sphériques et la ligne de non contraste observée est en fait, suivant la terminologie de Ashby et Brown, une pseudo ligne de non contraste.

La figure 24 d montre des précipités plus gros (2000 Å) obtenus en recuisant un échantillon. Ils présentent le contraste de la boucle de dislocation.

Tous ces contrastes ne correspondent pas à celui des précipités en aiguilles (fig. 24 e) mais bien à celui des précipités en plaquettes (34).

Nous admettons donc avoir à faire à des précipités en plaquettes cylindriques d'épaisseur faible vis à vis du diamètre.

III.1.2.- Etude de l'orientation

Quand on observe le cristal suivant la direction < 111 >, les défauts présentent six orientations (fig. 25 a)

- trois suivant les directions < 110 > ; nous appellerons ces défauts
- trois suivant les directions < 112 > ; nous appellerons ces défauts

Lorsqu'on observe le cristal suivant la direction < 110 > les défauts présentent toujours six orientations: (fig. 25 b)

- deux suivant les directions < 111 >
- une < 001 >
- deux < 112 >
- une < 110 >

L'étude des projections stéréographiques des zones (111), (112) et (110), (Tableau de la fig. 26) montre que les plans dont les traces correspondent

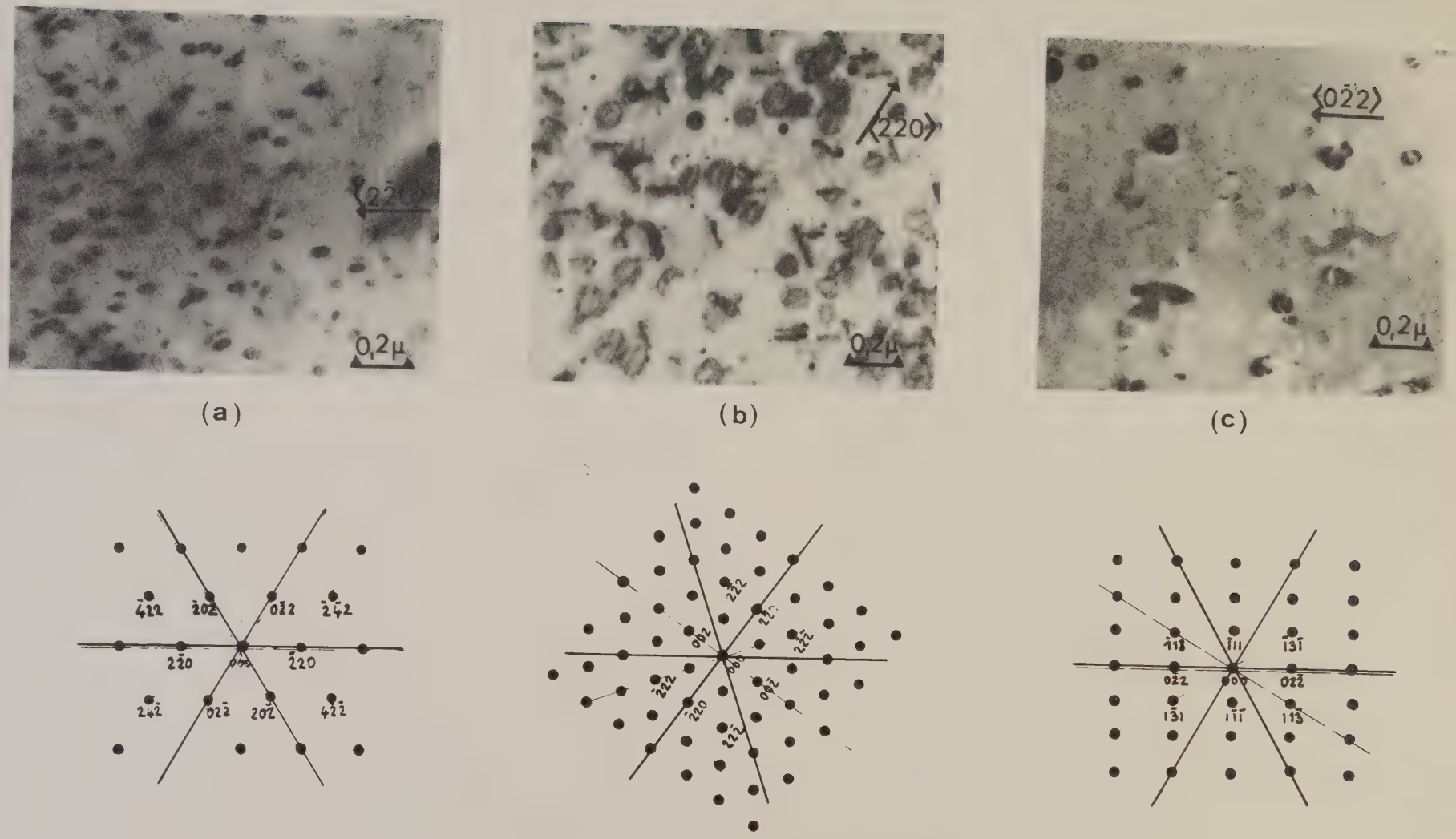


Fig. 25 - Différentes orientations des défauts lorsque la direction des électrons est < 111 > (a) < 110 > (b) et ⟨112⟩(c). Les traits pleins représentent les traces des plans (111), les pointillés celles des plans (110).

Plan	(100)		(011)		(111)	
nombre	3		6		4	
traces sur le plan (111)	(100) (001) (010)	< $0\bar{1}\bar{1}$ > < $1\bar{1}0$ > < $10\bar{1}$ >	(110) (011) (101) ($1\bar{1}0$) ($10\bar{1}$) ($0\bar{1}\bar{1}$)	< $1\bar{1}0$ > < $0\bar{1}\bar{1}$ > < $10\bar{1}$ > < $11\bar{2}$ > < $\bar{1}2\bar{1}$ > < $2\bar{1}\bar{1}$ >	(111) ($1\bar{1}\bar{1}$) ($\bar{1}\bar{1}1$) ($11\bar{1}$)	dans le plan < $10\bar{1}$ > < $0\bar{1}\bar{1}$ > < $1\bar{1}0$ >
traces sur le plan (011)	(100) (001) (010)	< $0\bar{1}\bar{1}$ > < 100 > < 100 >	(110) (011) (101) ($1\bar{1}0$) ($10\bar{1}$) ($0\bar{1}\bar{1}$)	< $1\bar{1}\bar{1}$ > dans le plan < $11\bar{1}$ > < $11\bar{1}$ > < $1\bar{1}\bar{1}$ > < 100 >	(111) ($1\bar{1}\bar{1}$) ($\bar{1}\bar{1}1$) ($11\bar{1}$)	< $01\bar{1}$ > < $21\bar{1}$ > < $01\bar{1}$ > < $2\bar{1}\bar{1}$ >
traces sur le plan (211)	(100) (001) (010)	< $0\bar{1}\bar{1}$ > < $1\bar{2}0$ > < $\bar{1}02$ >	(110) (011) (101) ($1\bar{1}0$) ($10\bar{1}$) ($0\bar{1}\bar{1}$)	< $1\bar{1}\bar{1}$ > < $0\bar{1}\bar{1}$ > < $1\bar{1}\bar{1}$ > < $11\bar{3}$ > < $1\bar{3}1$ > < $1\bar{1}\bar{1}$ >	(111) ($1\bar{1}\bar{1}$) ($\bar{1}\bar{1}1$) ($11\bar{1}$)	< $0\bar{1}\bar{1}$ > < $2\bar{1}\bar{3}$ > < $01\bar{1}$ > < $\bar{2}31$ >

Fig. 26 - Tableau donnant les traces des plans (100), (011) et (111) sur les plans (111) (011) et (211)

aux orientations observées sur les clichés sont du type (011) et (111).

III.1.3.- Répartition en nombre, en taille, et en profondeur

On a étudié cette répartition sur plusieurs plages.

Les résultats sont résumés dans le tableau de la fig. 27.

III.1.3.1.- Répartition en nombre

Nous avons tout d'abord étudié la répartition des précipités suivant leur trace sur les plans (110) et (111) d'une même plage. Cette étude corrobore les résultats obtenus par l'étude de l'orientation de ces défauts et on constate effectivement que, les plaquettes sont réparties uniformément dans les plans (110), ainsi que dans les plans (111).

Ensuite nous avons étudié la répartition en nombre des traces sur le plan (111) pour plusieurs plages. Les répartitions des deux défauts d et D sont très inhomogènes, même à l'échelle d'observation du microscope (de l'ordre de quelques microns). Elles varient de 10 à 100 défauts par μ^3. Nous formulerons dans la suite de cet exposé une hypothèse sur les raisons de cette inhomogénéité.

III.1.3.2.- Répartition en taille

Cette répartition a été étudiée en comptant le nombre de défauts ayant la même taille. On obtient une courbe de répartition ayant l'allure d'une gaussienne (Fig. 28). La taille moyenne des précipités (200 à 500 Å) est la même pour une diode donnée (c'est-à-dire sur un domaine de quelques mm), mais elle varie d'une diode à l'autre. Cette taille reste du même ordre de grandeur quel que soit le type de défaut considéré.

En fait le contraste du défaut ne coïncide pas exactement avec la taille mais l'erreur ainsi faite entre dans la marge d'incertitude de l'erreur statistique d'après HIRSCH (34).

Profondeur sur laquelle on observe les défauts	4.000 Å	2.000 Å	1.700 Å		
Nombre de défauts par unité de volume	72. μ^{-3}	36. μ^{-3}	17. μ^{-3}		
Nombre de défauts par unité de surface				300. μ^{-2}	250. μ^{-2}
Rapport de la densité des défauts D par rapport à celle des défauts d	1/5	1/4		1/2	3/4
Taille moyenne des défauts d	500 Å	470 Å		270 Å	270 Å
Taille moyenne des défauts D	350 Å	450 Å		270 Å	250 Å

Fig. 27 - Tableau donnant les répartitions en taille et en nombre des défauts.

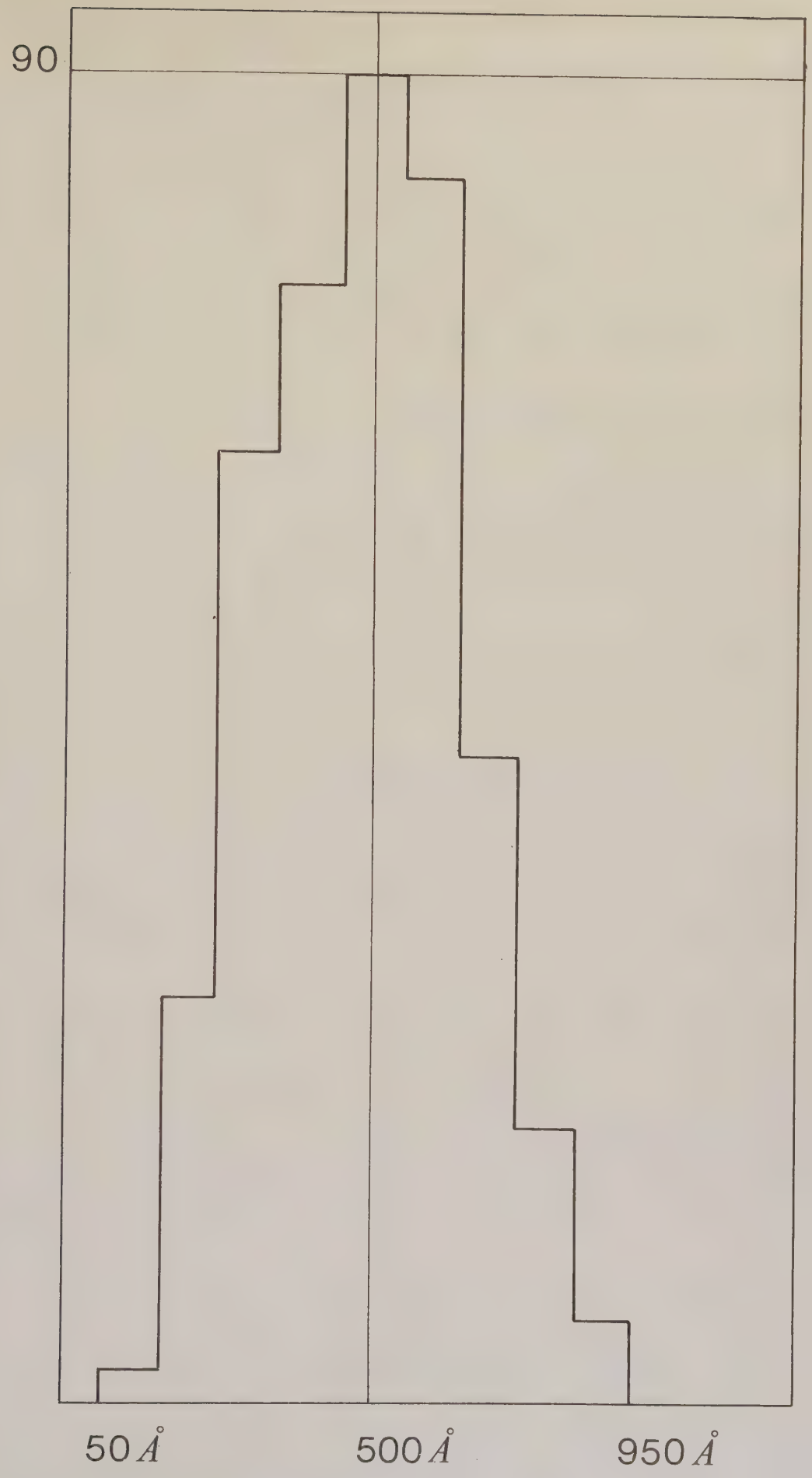


Fig. 28 - Répartition en taille des défauts d sur une plage observée

III.1.3.3.- Répartition en profondeur

L'étude par stéréoscopie des différentes plages permet d'affirmer que les défauts sont situés dans une couche superficielle de profondeur variable (de l'ordre de quelques milliers d'Å). L'épaisseur de cette couche semble croître avec la densité de précipités. Par ailleurs, la courbe de répartition en profondeur (fig. 29) des défauts d présente deux zones. L'observation du contraste montre qu'il s'agit bien du même type de défaut dans ces deux zones.

Aucune explication rigoureuse n'a pu être trouvée pour expliquer ce phénomène.

III.1.4.- Recherche des vecteurs de BURGERS caractérisant la déformation introduite par les précipités

Pour déterminer la direction du vecteur de BURGERS, il suffit d'observer l'extinction partielle du défaut pour deux directions non coplanaires du vecteur diffraction.

III.1.4.1- Contraste résiduel

Ce contraste s'observe lorsque $\vec{g}.\vec{b} = o$ et que $\vec{g}$ est parallèle à la pseudo-ligne de non contraste. Ceci concorde bien avec la supposition que cette dernière représente la trace du plan du défaut sur le plan d'observation.

D'autre part, dans ce cas, le contraste résiduel du défaut n'est pas celui calculé et observé par BULLAUGH et coll. (fig. 30 a). Ce contraste peut être analysé comme celui de deux dislocations coins vues de bout, et de sens contraire quand la boucle est perpendiculaire au plan d'observation. Quand celle-ci est inclinée, on voit l'oscillation du contraste de la dislocation en fonction de la profondeur (fig. 30 b). Ce contraste oscillant disparait quand s devient très positif et on observe un contraste continu (fig. 30 c).

III.1.4.2.- Recherche de l'orientation du vecteur de BURGERS

Nous avons examiné l'échantillon en utilisant les vecteurs $\vec{g}$

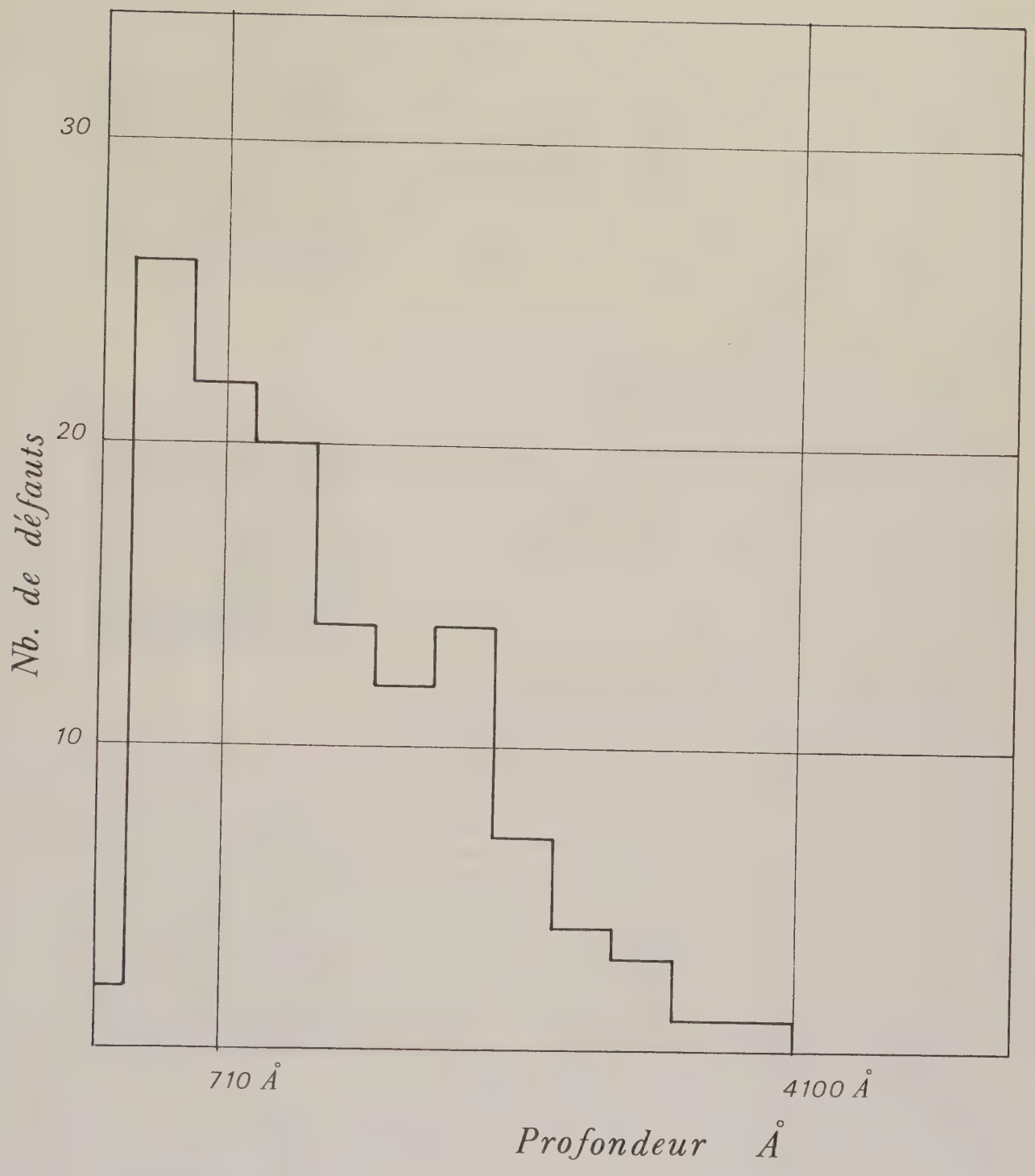


Fig. 29 - Courbe de répartition en profondeur des défauts d.

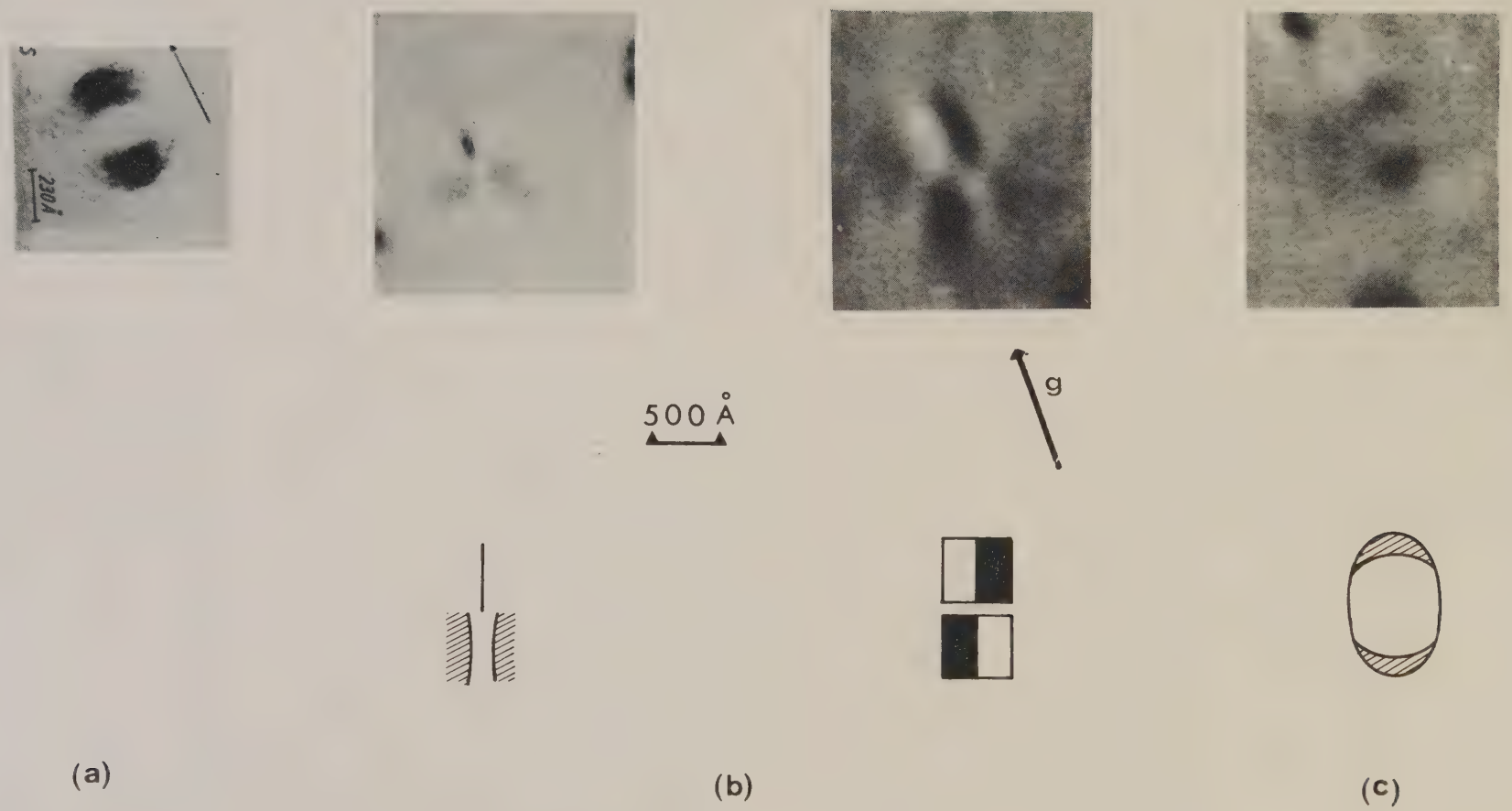


Fig. 30 - Contraste résiduel des défauts : (a) Bullough et coll. (40) (b) ce travail pour $\vec{s} \neq 0$, (c) $\vec{s} \gg 0$.

indiqués sur le tableau de la fig. 31 pour les défauts de type (110), et sur le tableau de la Fig. 32 pour les défauts (111).

La fig. 33 montre l'extinction des défauts situés sur les plans $(10\bar{1})$ et (011) quand les directions de $\vec{g}$ sont respectivement perpendiculaires à $<10\bar{1}>$ et <011>. L'étude des autres orientations confirme le résultat suivant : le vecteur de BURGERS équivalent des défauts situés dans les plans (110) est perpendiculaire au plan de ces défauts.

De même la fig. 34 montre l'extinction des défauts situés dans les plans $(11\bar{1})$et $(\bar{1}11)$ quand les directions de $\vec{g}$ sont respectivement perpendiculaires à $<11\bar{1}>$ et$<\bar{1}11>$. Ces défauts présentent une faute d'empilement dont l'existence est révélée par les images obtenues en "faisceau faible" (fig. 35). Les franges apparaissent alors dans le contraste du défaut. Ces franges ont en effet une période en ξg et ξg diminue fortement lorsqu'on travaille en "faisceau faible" en même temps que la résolution augmente.

Les dislocations bordant les défauts peuvent être à priori soit de Shockley ($\vec{b} = \frac{1}{6} < 112 >$), soit de Frank ($\vec{b} = \frac{1}{3} < 111 >$). L'étude des extinctio de ces dislocations et du contraste résiduel pour $\vec{g} = <111>$ et $\vec{g} = <220>$ (fig. 36) permet d'affirmer qu'elles sont uniquement du type de Frank.

III.1.5.- Sens du vecteur de Burgers

Nous disposons de deux méthodes pour déterminer le type (lacunaire ou interstitiel) du défaut.

La première, d'après ASHBY et BROWN (36) s'applique aux défauts présentant un contraste noir-blanc.

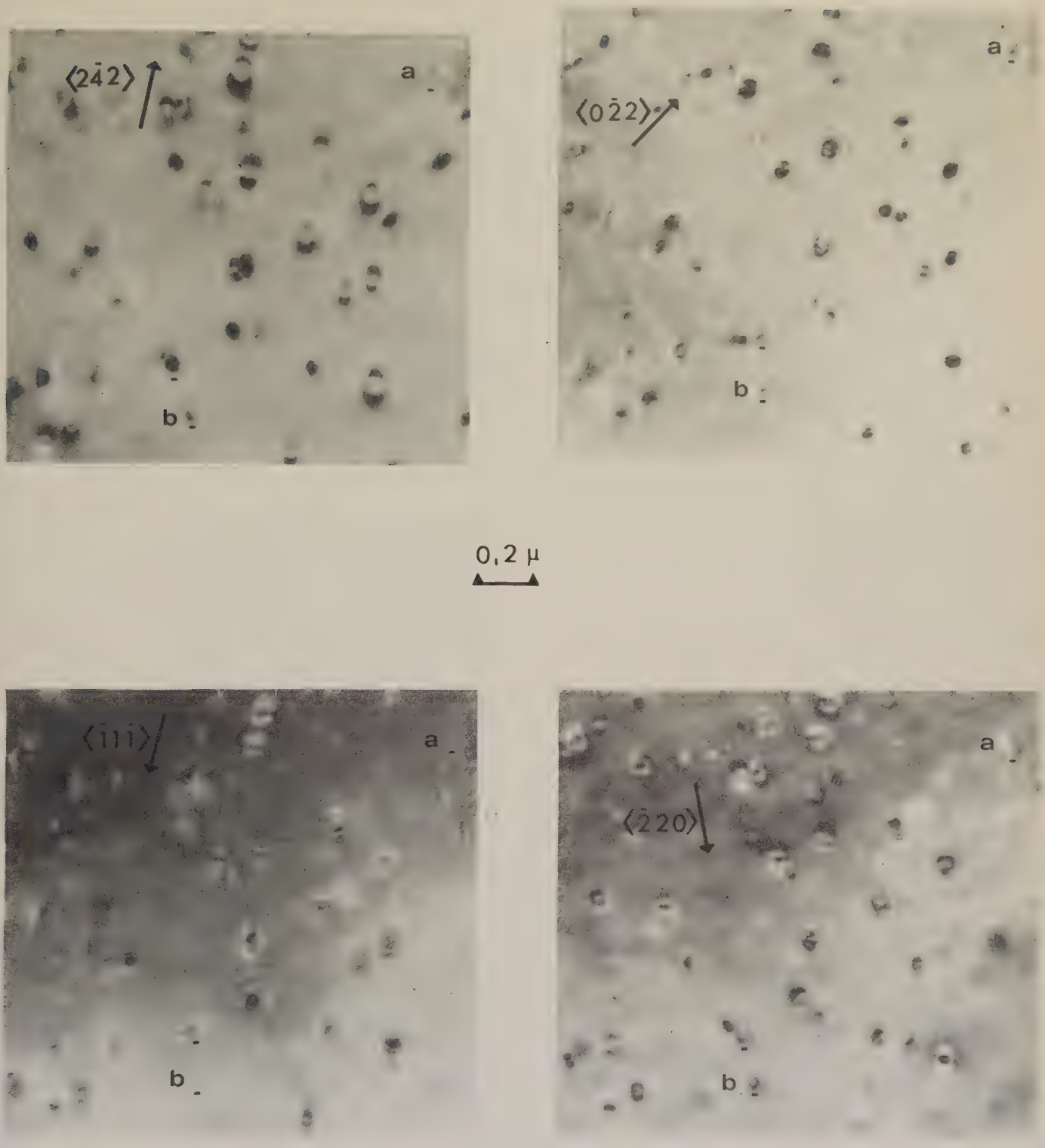
La seconde, s'appuyant sur la variation du contraste du défaut suivan le signe de $(\vec{g}.\vec{b})\ \vec{s}$, s'applique aux défauts présentant le contraste de la boucle de dislocation. (42)

Plan d'observation	(111)							(121)					(112)	
$\vec{g}$		$< \bar{2}4\bar{2} >$	$< 02\bar{2} >$	$< 22\bar{4} >$	$< 20\bar{2} >$	$<4\bar{2}\bar{2} >$	$<2\bar{2}0>$		$<\bar{2}02>$	$<\bar{1}\bar{1}3>$	$<1\bar{1}\bar{1}>$	$< 3\bar{1}\bar{1} >$		$<11\bar{1}>$
$\vec{b}$	trace (111)							trace (121)					trace (112)	
$< 110 >$	$< 1\bar{1}0 >$						X	$< 1\bar{1}1 >$			X		$<\bar{1}10>$	
$< 011 >$	$< 0\bar{1}1 >$		X					$< 1\bar{1}1 >$			X		$<11\bar{1}>$	X
$< 101 >$	$< 10\bar{1} >$				X			$< 10\bar{1} >$	X				$<11\bar{1}>$	X
$< 1\bar{1}0 >$	$< 11\bar{2} >$			X				$< \bar{1}\bar{1}3 >$		X			$<11\bar{1}>$	X
$< 10\bar{1} >$	$< \bar{1}21 >$	X						$< 1\bar{1}1 >$			X		$<\bar{1}3\bar{1}>$	
$< 0\bar{1}1 >$	$< 2\bar{1}\bar{1} >$					X		$< 3\bar{1}\bar{1} >$				X	$<3\bar{1}\bar{1}>$	

Fig. 31. - Trace des plans (110) sur les plans (111) et (112) et extinction (croix) des défauts suivant les vecteurs diffraction employés.

Plan	Plan (111)				Plan (110)				Plan (011)			
$\vec{g}$		$<0\bar{2}2>$	$<20\bar{2}>$	$<2\bar{2}0>$		$<\bar{2}20>$	$<2\bar{2}4>$	$<\bar{2}24>$		$<0\bar{2}2>$	$<4\bar{2}2>$	$<4\bar{2}2>$
$\vec{b}$	trace (111)				trace (110)				trace (011)			
$<111>$					$<\bar{1}10>$	X			$<01\bar{1}>$	X		
$<1\bar{1}1>$	$<10\bar{1}>$		X		$<\bar{1}12>$			X	$<21\bar{1}>$		X	
$<\bar{1}11>$	$<01\bar{1}>$	X			$<1\bar{1}2>$		X		$<01\bar{1}>$	X		
$<11\bar{1}>$	$<1\bar{1}0>$			X	$<\bar{1}10>$	X			$<2\bar{1}1>$			X

FIG. 32 - Trace des plans (111) sur les plans (111) (110) et (011) et extinction (croix) de ces défauts suivant les orientations du vecteur $\vec{g}$.



ig. 33 - Extinction des défauts suivant le vecteur $\vec{g}$ employé. Le défaut A est situé dans le plan $(10\bar{1})$, le défaut B dans le plan (011).

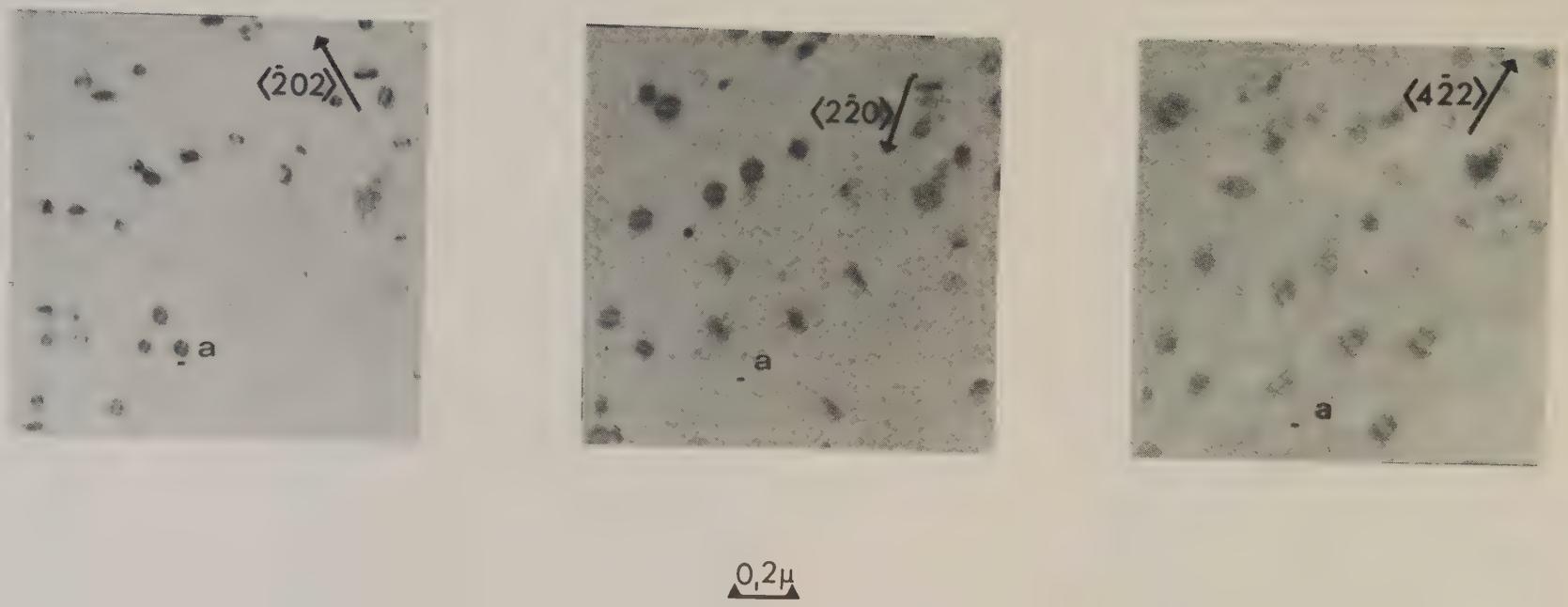
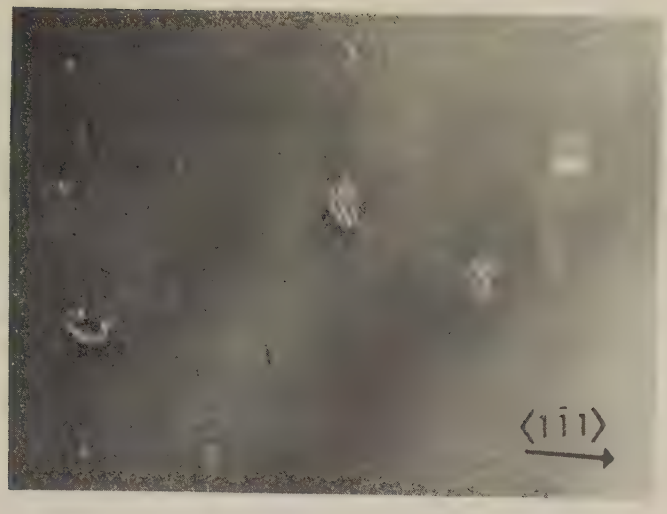


Fig. 34 - Extinction des défauts suivant les vecteurs $\vec{g}$ employés. Le défaut A est situé dans le plan $(11\bar{1})$

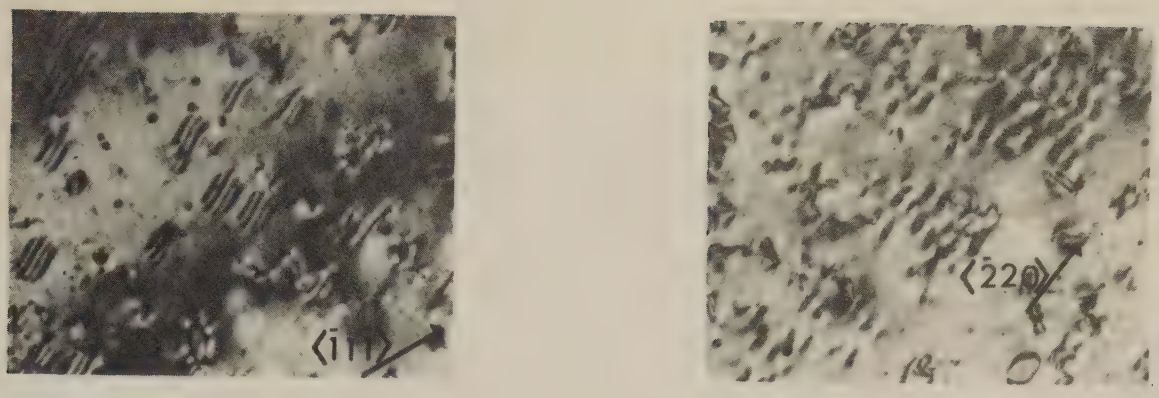


(a)

0,2 μ

(b)

Fig. 35 - Contrastes des défauts en "faisceau faible" (a). La fig. b présente le contraste de ces défauts lorsqu'ils sont plus gros en deux ondes.



(a) 0,2μ (b)

$\vec{g}$	$\vec{b}$	$\vec{g}.\vec{b}$	$1/8\ (\vec{g}.\vec{b} \wedge \vec{u})$
$\bar{2}20$	$1/3\langle\bar{1}\bar{1}1\rangle$	0	$0 \longrightarrow + 0{,}2042$
	$1/6\langle 112\rangle$	0	0
	$1/6\langle\bar{2}1\bar{1}\rangle$	+ 1	0
	$1/6\langle 1\bar{2}\bar{1}\rangle$	- 1	0

Fig. 36 - Contraste des dislocations bordant les défauts situés dans les plans (111). La faute d'empilement visible pour $\vec{g} = \langle 111 \rangle$ (a) est éteinte pour $\vec{g} = \langle 220 \rangle$ (b) alors que le contraste résiduel de la dislocation est visible dans ce dernier cas. Le tableau (d'après Booker et Tunstall (40 bis)) montre qu'il s'agit alors de dislocations de Frank.

III.1.5.1.- Méthode d'ASHBY et BROWN

Cette méthode est basée sur le fait que les défauts d'assez petite taille (100 à 300 Å) situés près de la surface présentent un contraste assez large dit "anormal" dont le sens du noir-blanc varie avec la distance du défaut à la surface, avec le sens du vecteur de BURGERS caractérisant ce défaut, ainsi qu'avec le vecteur diffraction employé.

Cette méthode ne nous a pas donné de résultats cohérents.

III.1.5.2.- Méthode de la variation du contraste du défaut suivant le signe de $(\vec{g}.\vec{b})\,\vec{s}$

Cette méthode est basée sur le changement de taille de l'image du défaut suivant le signe de $(\vec{g}.\vec{b}.)\,\vec{s}$ (43) fig. 37 et 38.

Dans notre cas, les orientations des plans des différents défauts déterminés sur la figure de diffraction permettent, avec la variation de taille des défauts, d'affirmer que les défauts situés dans les plans (110) sont de type interstitiel (fig. 38).

Les calculs de Tunstall (44), permettant d'affirmer que les variations de contraste sont du même type pour une boucle de dislocation imparfaite, nous avons déterminé, de même, le type lacunaire des défauts situés dans les plans (111) (fig. 38).

III.1.6.- Grandeur du vecteur de BURGERS

D'après ASHBY et BROWN (36), la largeur du contraste dépend de la taille du défaut, du vecteur de BURGERS décrivant la déformation et de la réflexio utilisée pour former le contraste.

Nos mesures sur les défauts situés dans les plans (110) donnent des vecteurs de BURGERS de 1 à 3 Å pour les défauts présentant des contrastes en forme d'ailes de papillon et de 0,4 à 2 Å pour ceux, plus petits, présentant les contrastes noir-blanc.

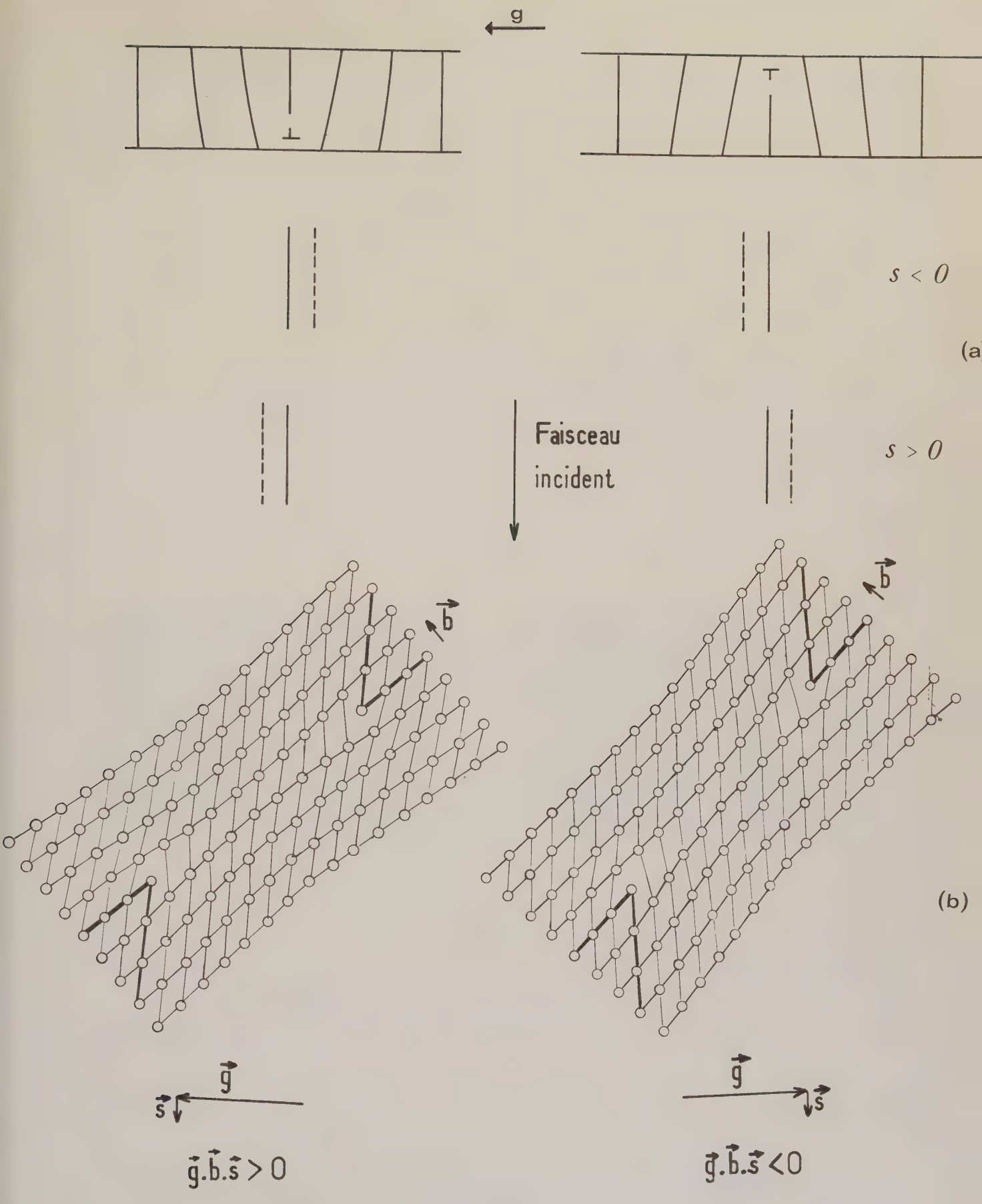
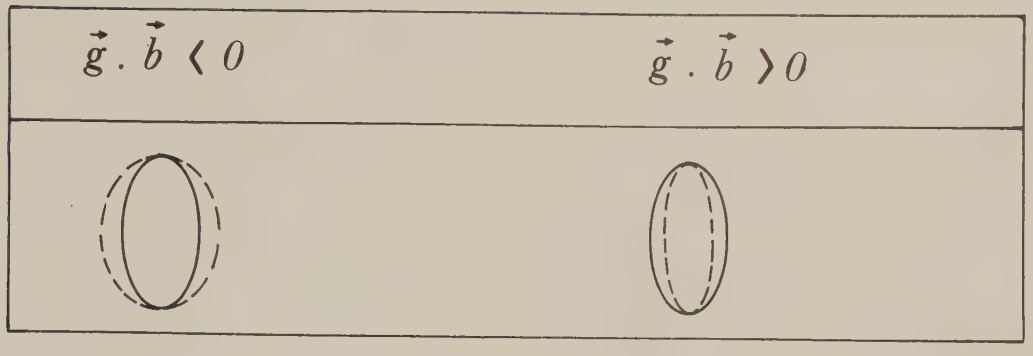


Fig. 37 a - Variation de la position de l'image de la dislocation en fonction de $\vec{g}$, $\vec{b}$ et $\vec{s}$.

b - Représentation d'une boucle lacunaire pour $(\vec{g}.\vec{b})\ \vec{s} > 0$ et $(\vec{g}.\vec{b})\ \vec{s} < 0$



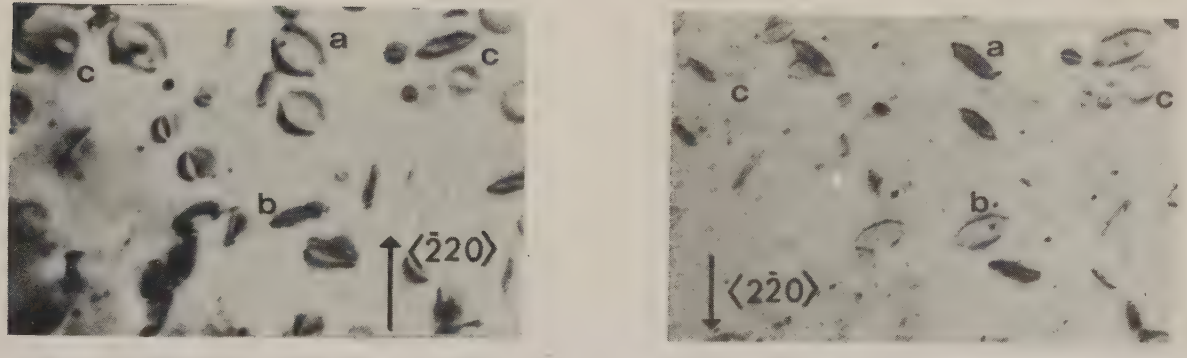


Fig. 38 - Variation de l'image des défauts avec $(\vec{g} \wedge \vec{b})\,\vec{s} > 0$

Or la valeur d'un vecteur du réseau dans la direction < 110 > est de 3,88 Å = 1/2 < 110 >.

Les mesures montrent qu'on n'a pas affaire à une dislocation parfaite et bien qu'elles n'aient porté que sur un nombre restreint de défauts, elles permettent de penser que ces défauts ne sont pas des précipités d'interstitiels, mais bien des précipités d'impuretés.

Les mesures faites pour les défauts situés dans les plans (111) donnent des valeurs de $\vec{b}$ proches de $\frac{1}{3}$< 111 >.

III.1.7.- Etude du cliché de diffraction

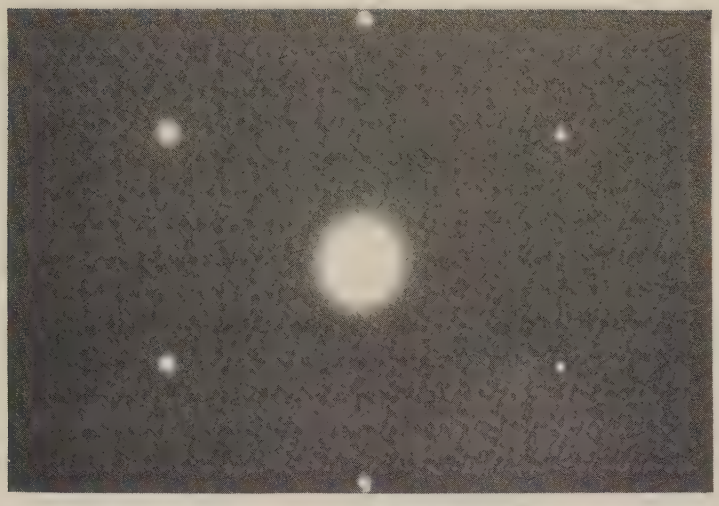
Pour tenter de confirmer la présence de précipités d'impureté, nous avons étudié les clichés de diffraction des échantillons pour les plans (111) et (110) (fig. 39). En fait ceux-ci présentent uniquement les taches de diffraction correspondant à la matrice.

On peut expliquer l'absence des taches de diffraction dues aux précipités par le fait que leur intensité est environ 10^4 à 10^5 fois plus faible que celle de la matrice (en raison du faible volume des précipités par rapport à celui de la matrice).

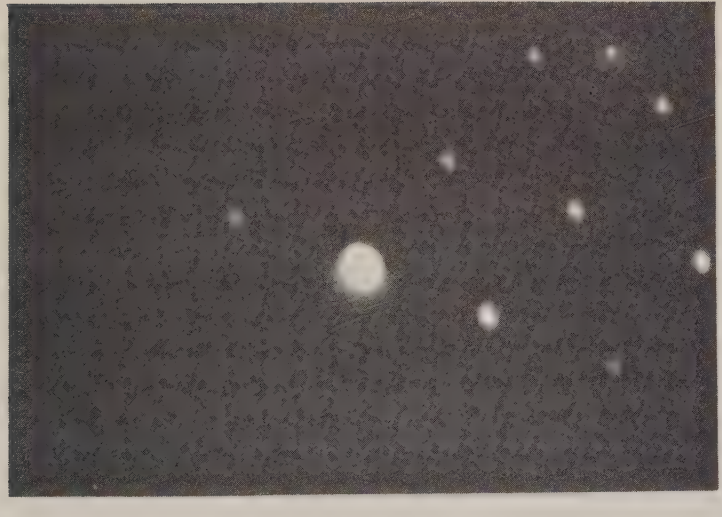
III.1.8.- Etude d'un recuit isochrone

L'échantillon aminci a subi dans le microscope un recuit isochrone (5 minutes) à des températures variant de 50 en 50° jusqu'à 800°C.

Les tableaux de la fig.40 I et la fig. 40II donnent l'évolution au cours du traitement de la taille moyenne et de la densité des deux types de défauts sur une même plage. On remarque sur ce tableau la nette augmentation de densité des défauts situés dans les plans (110) à partir de 700°C. Cependant, un recuit isochrone effectué sans tremper l'échantillon entre les différentes étapes permet d'attribuer l'apparition de ces nouveaux défauts à la trempe dans le microscope.



(a)



(b)

Fig. 39 - Clichés de diffraction des plans (111) (a) et (110) (b).

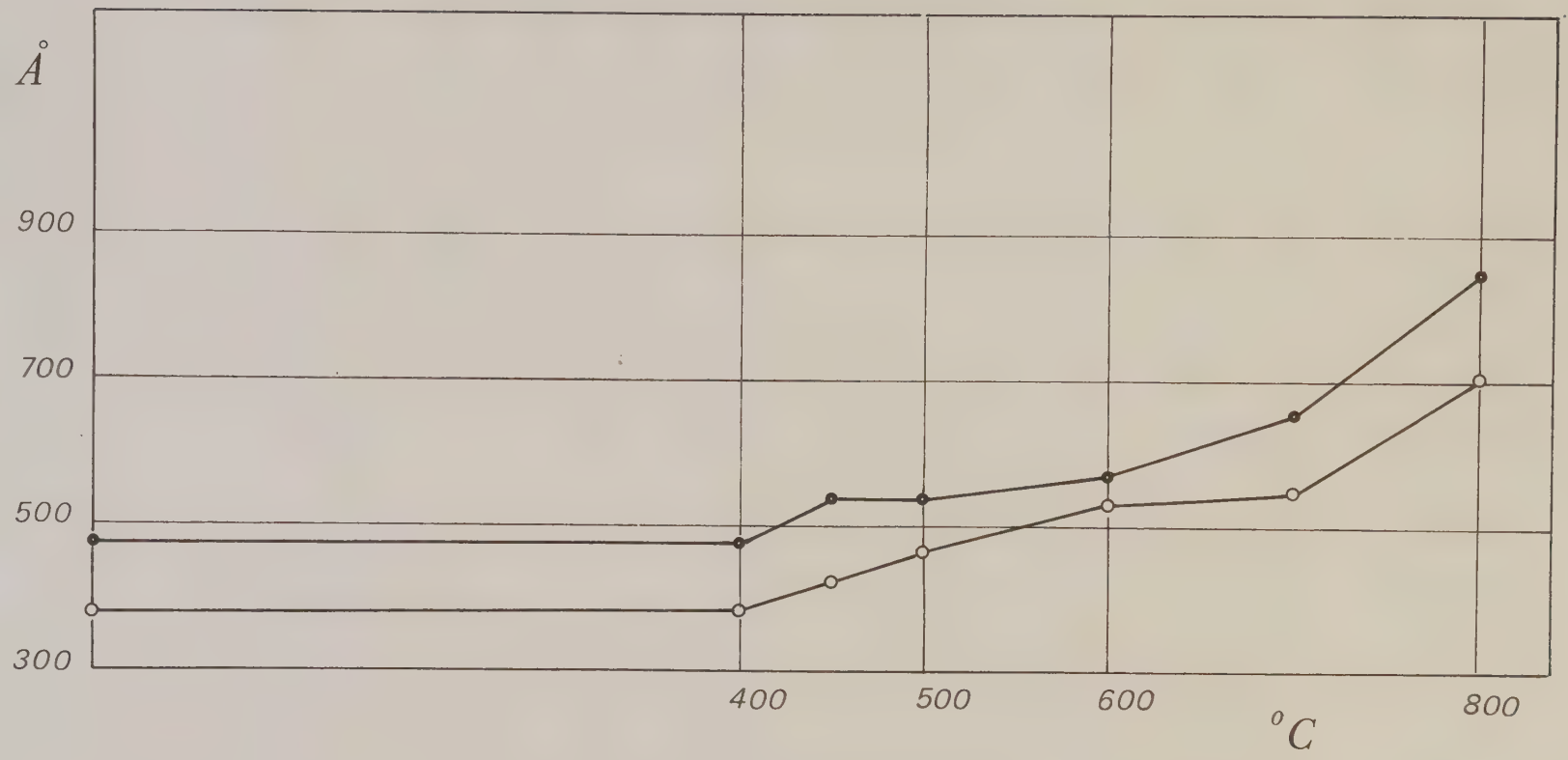


Fig. 40 - Variation en taille des défauts situés dans les plans (111) (A) et (110) (B) durant un recuit isochrone

Les courbes de la fig.41 donnent les variations en taille de quelques défauts des deux types suivis individuellement durant le traitement.

On ne constate pas de différence significative entre le comportement des deux types de défauts. On remarquera par contre que dans les deux cas on observe une première croissance vers 450°C suivie d'un palier puis d'une deuxième croissances vers 650°C.

On peut raisonnablement affirmer, ainsi qu'on l'avait supposé à partir de l'observation cristallographique des défauts de type (110) que ceux-ci sont des précipités d'impuretés.

La nature des défauts de type (111) semble moins évidente. En effet le nombre de sites du réseau contenu dans ces défauts ($2{,}5.10^{18}.cm^{-3}$) est bien supérieur à la concentration en lacunes thermiques neutres et chargées à 1050°C qui est d'environ $5.10^{15}.cm^{-3}$. Donc, si on admet que ces défauts sont des précipités de lacunes, il faut qu'il y ait eu, au moment de leur formatio une sursaturation importante de lacunes. Cette hypothèse a déjà été avancée(§I.2.4 et serait due

soit à l'intervention d'un complexe lacune-impureté
soit à la montée du réseau de dislocation.

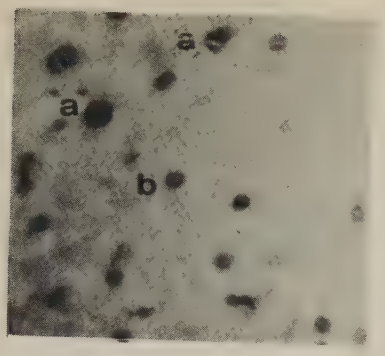
De ce fait, les précipités situés dans les plans (111) ne peuvent être complètement identifiés.

III.2. - ETUDE DES DISLOCATIONS

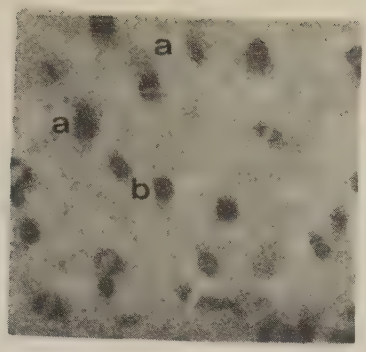
Les dislocations observées sont de deux types :

- soient des dislocations isolées (fig. 42 a) présentes dans l'échantillon avant diffusion
- soient des réseaux de dislocations plus ou moins denses (fig. 42 b)

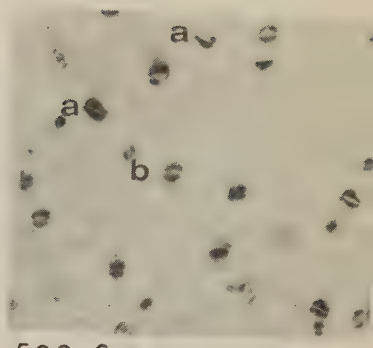
Ces réseaux de dislocations étant situés à des profondeurs de 1 à 3 µ ne peuvent être observés directement en même temps que les précipités au microscope de 100 keV.



25°C



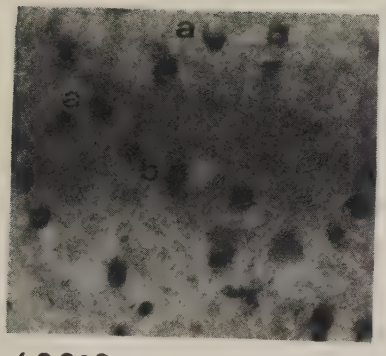
400°C



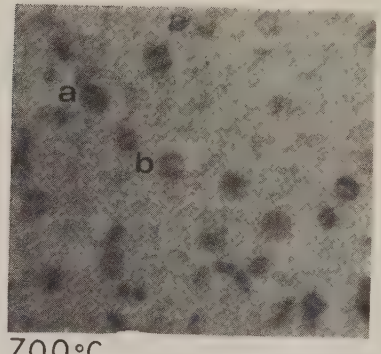
500°C

$\langle 2\bar{2}0 \rangle$

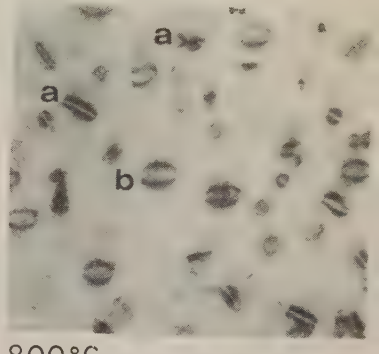
0,2μ



600°C



700°C



800°C

	défauts (111)		défauts (110)	
	taille moyenne	densité/μ^2	taille moyenne	densité/μ^2
25°C	440 Å	25	400 Å	6
400°C	440 Å	25	425 Å	4,5
500°C	400 Å	22	460 Å	5,7
600°C	460 Å	22	515 Å	4,5
700°C	580 Å	29,5	518 Å	6
800°C	635 Å	35	400 Å	18

Fig. 41 - Variations des défauts situés dans les plans (111), A, et (110), B, durant un recuit isochrone.

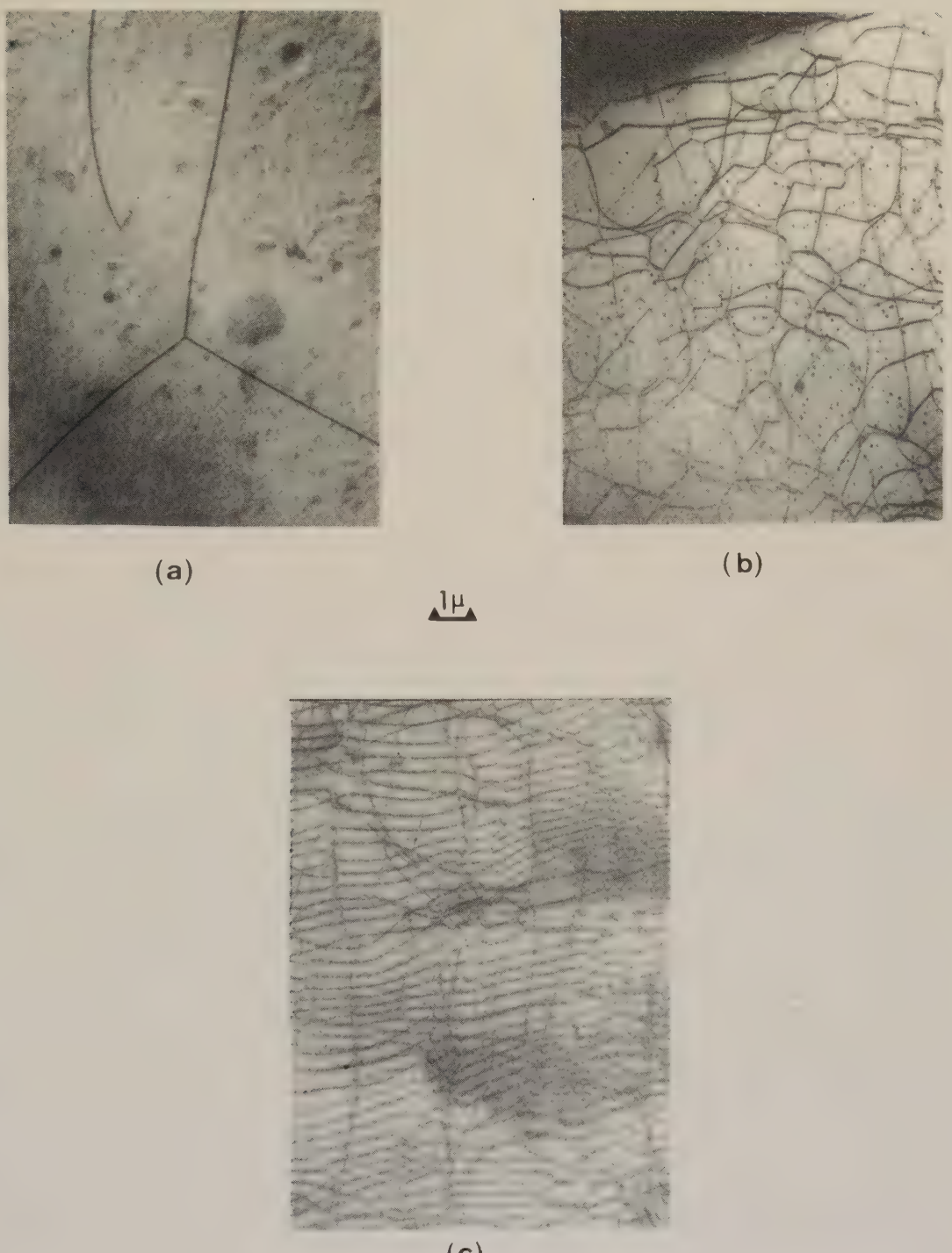


Fig. 42 - Différents types de dislocations observées.

Deux possibilités ont été utilisées :

- un amincissement préalable à la surface de l'échantillon avant d'amincir du côté non traité.

- l'utilisation d'un microscope de 200 keV , le JEM 200, pour les réseaux de dislocation les moins profonds et du microscope à 1 MeV de Toulouse pour les autres. Cette dernière possibilité permet d'observer simultanément précipités et dislocations.

III.2.1. - Analyse des réseaux de dislocations obtenus

III.2.1.1.- Détermination des vecteurs de Burgers

Nous avons déterminé les vecteurs de Burgers pour deux réseaux différents fig 43. Pour cela nous avons utilisé les vecteurs $\vec{g}$ indiqués sur le tableau de la fig 44.

Dans le premier cas (fig. 43 a) on observe un seul réseau formé de dislocations coin allongées suivant les directions < 112 > et de vecteur de Burgers $\frac{1}{2}$ <110>. Ce réseau correspond effectivement à une déformation due à la contraction du cristal par le phosphore dissous fig. 43 c.

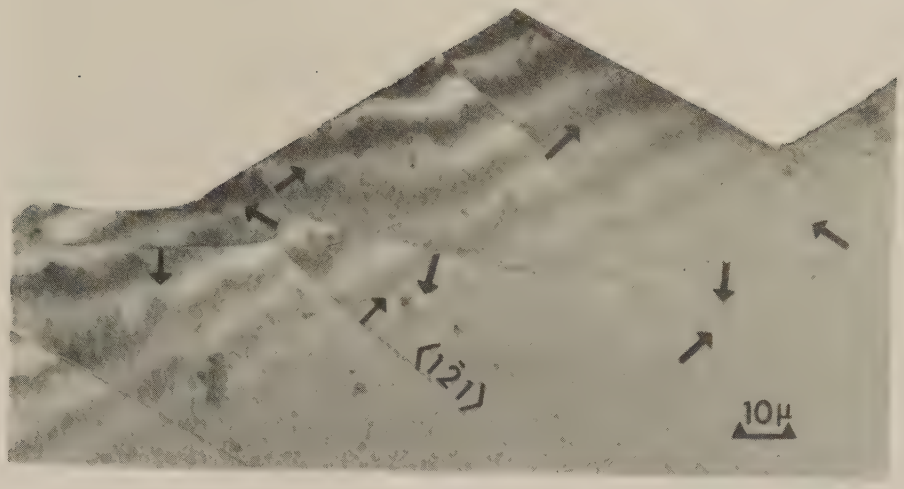
Dans le deuxième cas (fig. 43 b) on observe deux réseaux de dislocations superposés. Ces réseaux sont très déformés et on observe alors des dislocations à 60° $(\vec{b}, \vec{l}) = 60°$ et des dislocations vis.

III.2.1.2.- Influence des coins de fenêtres

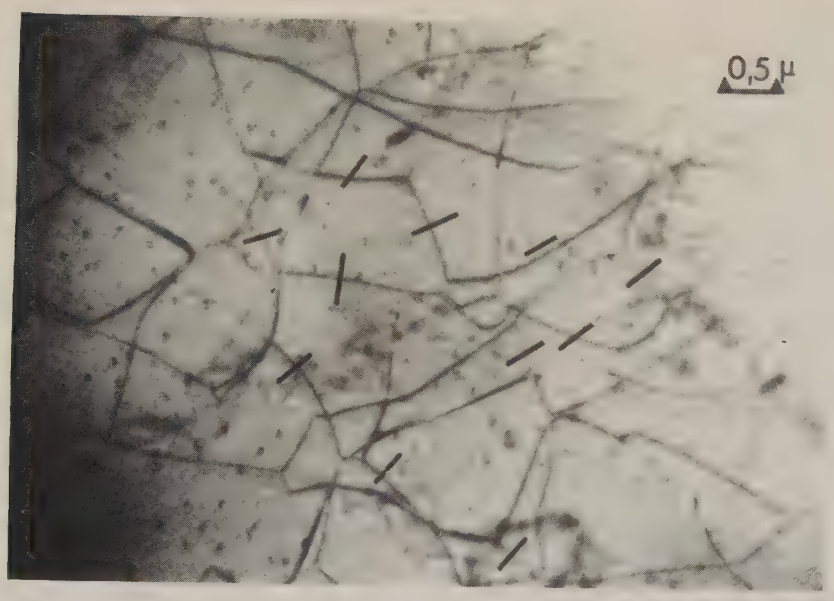
Dans ces régions, les contraintes sont plus importantes et effectivement on observe de nouveaux réseaux de dislocations très denses ainsi que les dislocations vis (fig. 45)

III.2.2.- Répartition comparée des densités des dislocations et des précipités

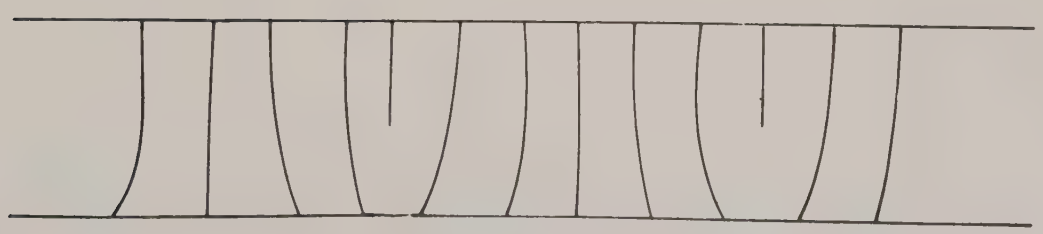
Ces densités ont été simultanément mesurées sur différentes plages (fig. 46).



(a)



(b)



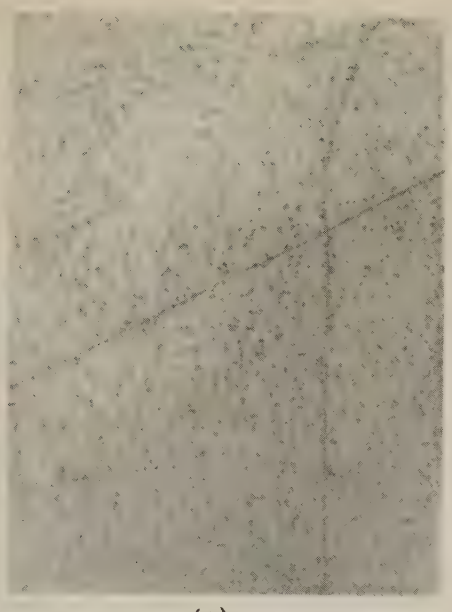
(c)

Fig. 43 a et b - Réseaux de dislocations
c - Déformation introduite par la contraction du réseau due au phosphore dissous.

Plan d'observation	(111)						(112)			
$\vec{b}$ \ $\vec{g}$	$< \bar{2}4\bar{2} >$	$< 02\bar{2} >$	$<22\bar{4}>$	$<20\bar{2}>$	$<0\bar{2}\bar{2}>$	$<2\bar{2}0>$	$< 3\bar{1}\bar{1} >$	$< 2\bar{2}0 >$	$< 11\bar{1} >$	$<\bar{1}3\bar{1}>$
$< 110 >$						X		X		
$< 011 >$		X							X	
$< 101 >$				X					X	
$< 1\bar{1}0 >$			X						X	
$< 10\bar{1} >$	X									X
$< 0\bar{1}1 >$					X		X			

Fig. 44 - Extinction (croix) des dislocations de vecteur de Burgers $\vec{b}$ suivant les vecteurs de diffraction $\vec{g}$ employés.

Fig. 45 - Observation d'un nouveau réseau de dislocation très dense et de dislocations vis à un coin de fenêtre.

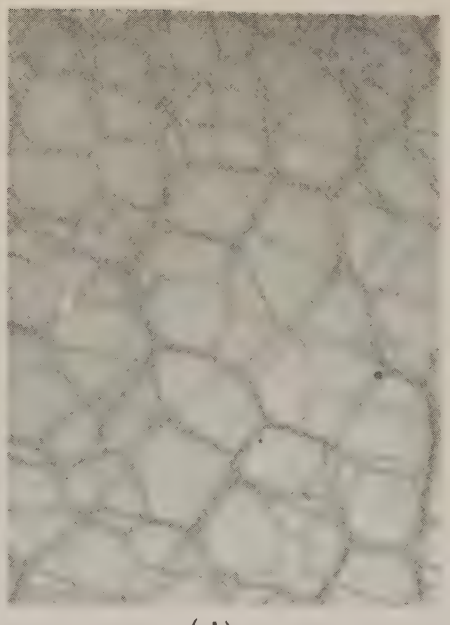


(a)

1μ

(c)

(b)



(d)

	a	b	c	d
Densité de dislocation.cm^{-2}	$1{,}37.10^{7}$	$3{,}4.10^{7}$	$9{,}8.10^{7}$	9.10^{7}
Densité de défaut.μ^{-3}	50	50	12	

Fig. 46 - Comparaison des densités de dislocations et de défauts sur plusieurs plages.

On remarque effectivement que les densités de défauts varient en sens inverse de celles des dislocations, et plus particulièrement du nombre de réseaux de dislocations.

On remarque d'autre part que les dislocations en hélices s'observent aussi bien lorsqu'on a des défauts (fig. 42 b) que lorsqu'ils sont absents (fig. 45).

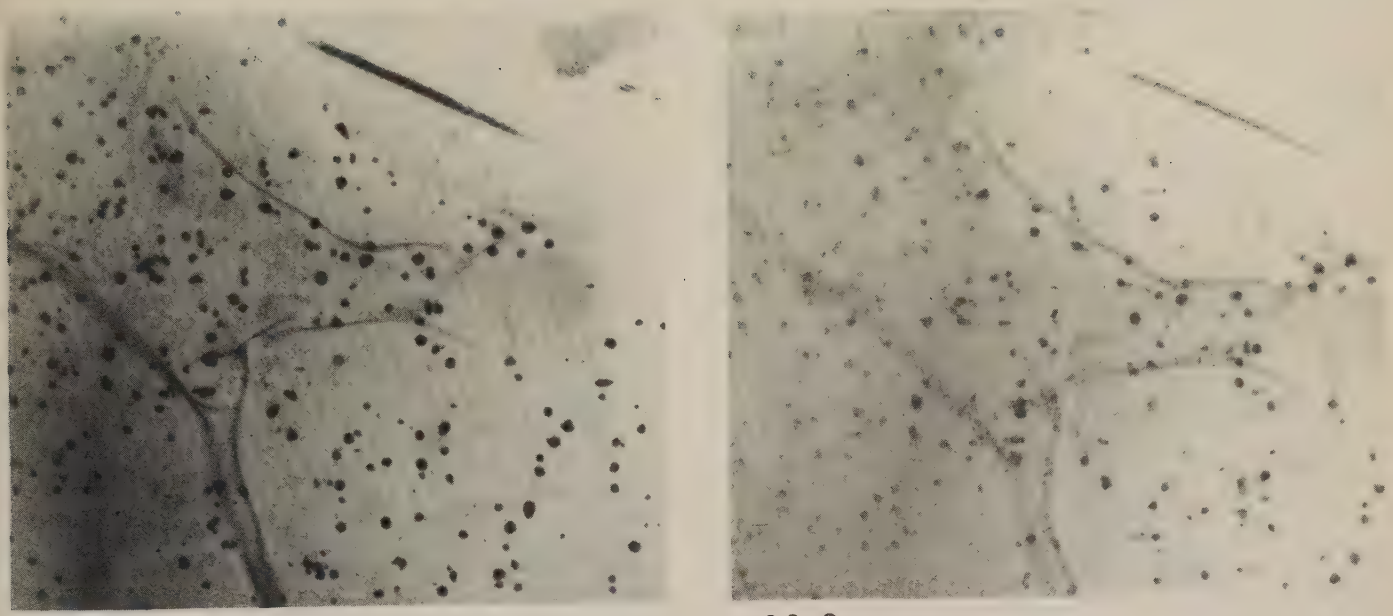
Ceci permet donc d'affirmer que les précipités ne sont pas associés à ces dislocations en hélice comme le supposaient Joshi et Dash (45).

Cependant il existe certainement une relation entre la formation des précipités au cours du refroidissement de l'échentillon et l'existence de réseaux de dislocations formés pendant le traitement de diffusion. On peut penser par exemple que la migration de réseaux de dislocations créant des lacunes, favorise la diffusion des impuretés, donc diminue leur concentration en surface (15), c'est-à-dire le nombre de précipités. La comparaison des figures (46 a) et (46 d) montre d'autre part que le refroidissement entre le stade de prédépôt et celui de redistribution subi par l'échantillon de la fig. 46 d, augmente le nombre de réseaux de dislocations(par suite des différences de dilatation entre Si et SiO_2.)Il semble ainsi possible de contrôler la formation des précipités.

III.2.3.- Interaction dislocations-précipités au cours d'un recuit

Un échantillon du type 2 (fig 23) a subi dans le microscope un recuit isochrone de 50 en 50°C entre 400 et 1000°C. D'après les observations (fig. 47 à 47 c) il semble que les dislocations initialement très proches de la surface de l'échantillon, mais situées dans une zone pauvre en impuretés, disparaissent entre 600 et 1000°C, tandis qu'on observe, à partir de 600°C, une agglomération de défauts sur celles proches de la surface diffusée, donc la plus riche en impuretés.

Ceci met à nouveau en évidence l'existence d'une impureté diffusant à cette température ainsi que l'interaction entre les dislocations et les défauts ponctuels.



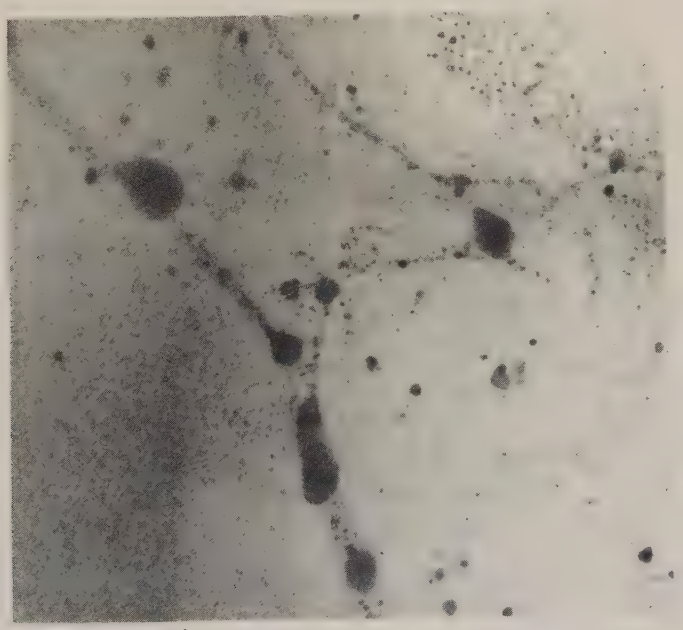


Fig. 47 - Observation de la précipitation sur les dislocations au cours d'un recuit isochrone.

III.3. - CORRELATIONS ENTRE LES MESURES ELECTRIQUES ET LES DEFAUTS OBSERVES

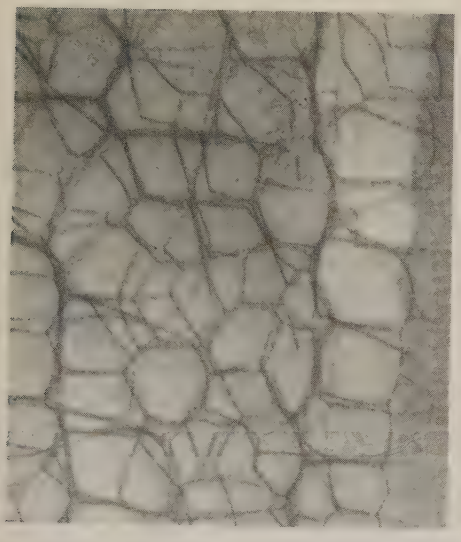
Certaines diodes dont les caractéristiques électriques sont connues ont été observées au microscope à 1 MeV.

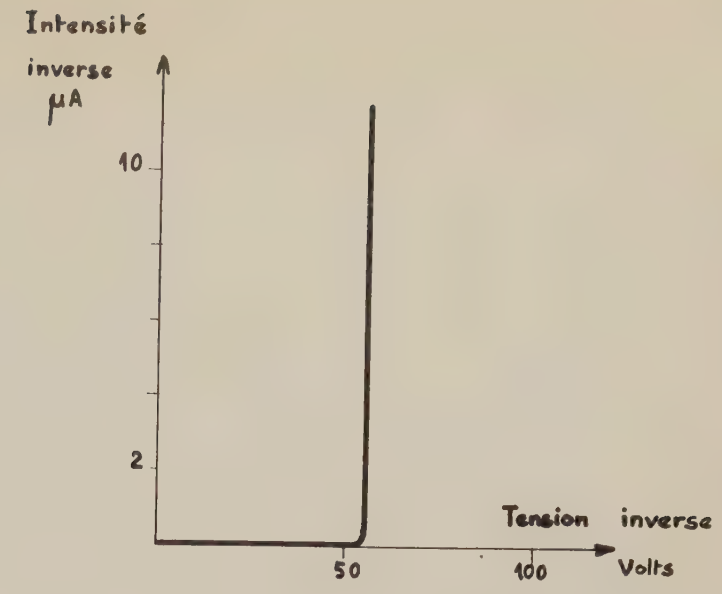
Tandis que jusqu'à présent on n'a pu déterminer si les précipités avaient un rôle électrique précis, Schwuttke (25) ainsi que Parekh, Gavet et Lyn (46) attribuent le claquage prématuré des diodes à des dislocations traversant la jonction.

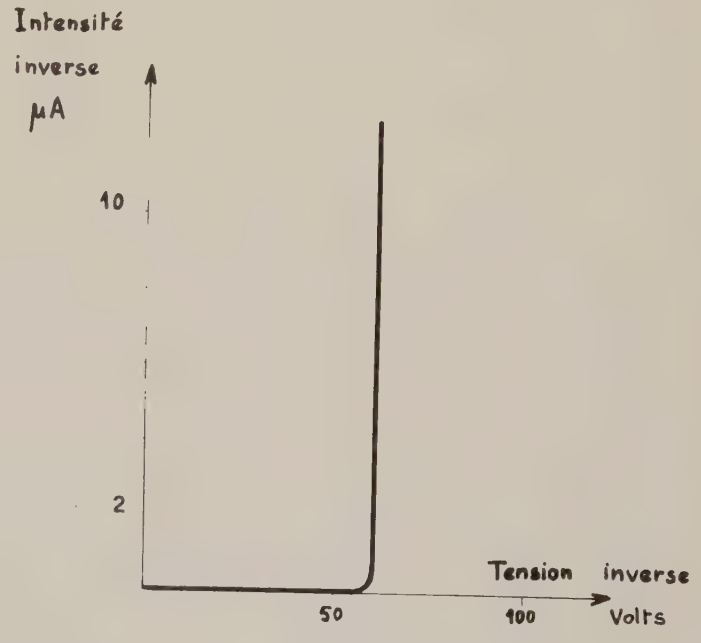
Les observations confirment ce fait : dans les diodes n°1 et 2 présentant un courant inverse normal, les dislocations présentes sont parallèles à la surface et ne traversent pas la jonction. Dans un cas elles sont repoussées (fig. 48 a) par la jonction latérale dans l'autre cas elles remontent à la surface (fig. 48 b).

Par contre dans la diode n°3, présentant un fort courant de fuite sous tension inverse on observe une dislocation traversant la jonction (fig. 48 c)

1µ







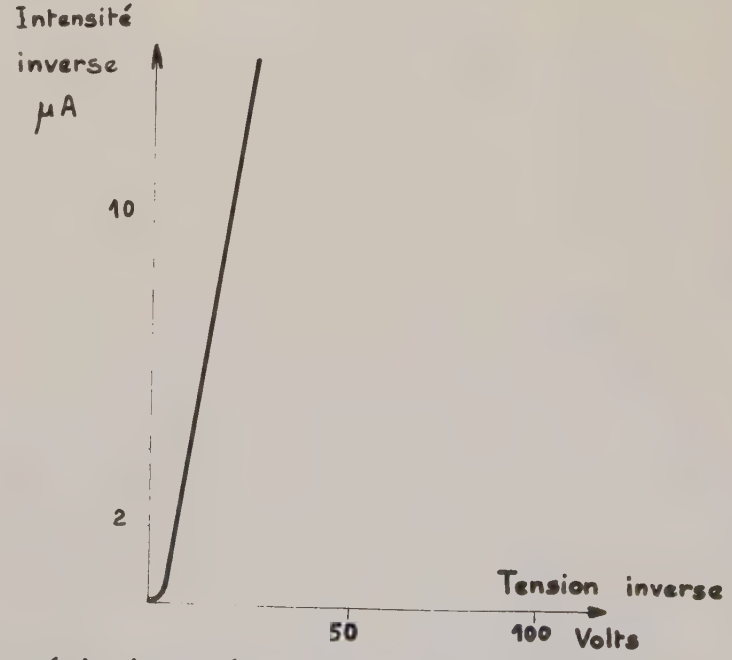


Fig. 48 - Comparaison entre les caractéristiques électriques des diodes et les défauts observés.

CONCLUSION

Cette étude met en évidence d'une part, l'existence dans les diodes n-p de deux types de précipités : les uns situés dans les plans (111), les autres dans les plans (110), ces défauts présentant le contraste de boucles prismatiques.

On a pu confirmer le caractère lacunaire des défauts situés dans les plans (111) ainsi que le caractére interstitiel des défauts de type (110). Ces derniers défauts semblent être des précipités d'impuretés.

Des recuits d'échantillon à l'intérieur du microscope électronique ont permis d'une part, d'observer la précipitation préférentielle sur les dislocations, d'autre part, d'affirmer que la croissance des précipités fait intervenir soit, une impureté (B, P, O) en solution dans la matrice, soit un complexe lacune-impureté.

D'autre part l'analyse de réseaux de dislocations montre deux types extrêmes de réseaux

- un réseau unique et peu dense de dislocations coin, associé à une forte concentration de petits défauts.
- plusieurs réseaux superposés, en forte densité, formés de dislocation coins et vis.

Dans les deux cas les échantillons étudiés ont subi un prédépôt sous forte concentration de phosphore, mais dans le premier cas la redistribution a été effectuée dans le même four, dans le second cas dans un autre four,

donc avec une trempe entre les deux stades qui serait peut-être responsable de la densité de ces réseaux.

On a enfin pu établir une relation entre les dislocations et les caractéristiques électriques : seules les dislocations traversant la jonction ont une influence sur le claquage prématuré des diodes.

Cette étude a permis de cerner les possibilités d'utilisation de la microscopie électronique par transmission pour l'étude des dispositifs semiconducteurs : cette technique est très fructueuse mais très ponctuelle et doit être associée à d'autres techniques : analyse des défauts par RX et attaque chimique, étude des profils par sonde ionique et oxydation anodique et des mesures électriques fines (mesures sur diodes et transistors, et dispositifs à anneau de garde.).

Il serait intéressant d'étudier plus en détail les conditions d'agglomération des précipités et leur interaction avec les défauts ponctuels et les dislocations au cours des traitements subis. Et de vérifier si, comme nous le supposons, il est possible de contrôler par des traitements thermiques la formation de ces précipités.

B I B L I O G R A P H I E

oooooooo

1. - R.P. ELLIOT, Constitution of Binary Alloys- First Supplement Mac-Graw Hill Book Company (1965)

2. - F.A. TRUMBORE, Bell System Techn. J. 39, 205, (1960)

3. - V.M. SLEPTSOV et G.V. SAMSONOV d'après (1)

4. - L. PAULING et HUGGINS, Z. Krist. 87, 205, (1934)

5. - L. PAULING, The nature of the chemical bond Cornell University Press New-York, (1960)

6. - M.F. MILLEA, J. Phys. Chem. Solids, 27, 315, (1966)

7. - A. SEEGER, et K.P. CHIK, Phys. Stat. Sol., 29, 455 (1968)

8. - S. MAEKAWA, J. Phys. Soc. Japan, 17, 1592, (1962)

9. - G.L. PEARSON et J. BARDEEN, Phys. Rev. 75, 865, (1949)

10. - F.H. HORN, Phys. Rev. 97, 1521, (1955)

11. - B.G. COHEN, Solid State Elec. 10, 33 (1967)

12. - S. PRUSSIN, J. Appl. Physics, 12, 1876, (1961)

13. - R.A. SWALIN, J. Appl. Physics, 29, 670, (1958)

14. - S. MAEKAWA et T. OSHIDA, J. Phys. Soc. Japan, 19, 253, (1964)

15. - T.J. PARKER, J. Appl. Phys. 38, 3471, (1967)
38, 3475, (1967)
39, 2043, (1968)
41, 424, (1970)

16 - M.J. MAKIN, Phil. Mag. 20, 1133 (1969)
17 - M. BAUDEAU, Communication personnelle (1970)
18 - R.A. MAC DONALD et GOETZBERGER, J. Electrochem. Soc. 109, 141, (1962)
19 - F.M. SMITS, Bell Syst. Techn. J. 37, 711, (1958)
20 - R. STADERINI, Communication personnelle (1966)
21 - J.C. IRVIN, 41, 387, (1962)
22 - A.S. GROVE, Physics and Technology of semiconducttor devices. Wiley and Sons - New-York (1967)
22 bis - R.A. MAC DONALD, G.G. EHLENBERGER et T.R. HUFFMAN, Sol. St. Electronics 9, 807 (1966)
23 - J. MONNIER, Thèse Grenoble (1971)
24 - LYON-CAEN, Diodes et transistors utilisés en communication Masson Paris (1965)
25 - G.H. SCHWUTTKE, Microel. Rel. 9, 397, (1970)
26 - W.C. DASH, Metallurgical Soc. Conference Boston (1959) - Properties of Elemental and Compound semiconductors.
27 - A.R. LANG, J. Appl . Phys. 29, 597, (1958)
28 - W.T. READ, les dislocations dans les cristaux Dunod Paris (1957)
29 - A. BOURRET, Communication personnelle (1968)
30 - N.B. HANNAY, Semiconductors Reinhold Publishing Corporation New-York, (1960)
31 - HUNTINGTON, Solid State, Phys. 7, 213, (1958)
31 bis - G.R. BOOKER et W.J. TUNSTALL, Phil. Mag. 13, 71 (1966)
32 - J. HORNSTRA, J. Phys. Chem. Solids, 5, 129 (1958)
33 - G. FAIVRE et B. THOMAS, Ecole d'été de Perros-Guirrec, (1969)
34 - P.B. HIRSCH, A. HOWIE, R.B. NICHOLSON, D.W. PASHLEY, M.J. WHELAN, Electron Microscopy of thin crystals London Butterworths, (1965)
34 bis - R. GEVERS, Proceedings of the International Summer Course on Material Science Anvers (1969) North Holland Publishing Company-Amsterdam (1970)
35 - A. BOURRET, Ecole d'été de Perros-Guirrec (1969)
36 - M.F. ASHBY et L.M. BROWN, Phil. Mag. 8, 1083, (1963)
8, 1649, (1963)
37 - E. SIRTL et A. ADLER, Z. Metallkde 52, 529 (1961)
38 - G.R. BOOKER et R. STICKLER, British JAP, 13, 446 (1962)
39 - THOMAS, Proceedings of the International Summer Course on Material Science Anvers (1969) North HOlland Publishing Company - Amsterdam (1970)
40 - R. BULLOUGH, D.M. MAHER et R.C. PERRIN, Phys. Stat. Sol. (b) 43, 689 (1971)

41 - S. AMELINCKX, The Direct Observation of Dislocations p 225-229, Academic Press- New-York et Londres (1964)

42 - M. H. LORETTO, L.M. CLAREBROUGH et P. HUMBLE, Phil. Mag., 13, 953 (1966) J.M. SILCOCK et W.J. TUNSTALL, Phill. Mag., 10, 361, (1964)

43 - S. AMELINCKW, The Direct Observation of Dislocations p. 361, Academic Press - New-York, Londres (1964)

44 - W.J. TUNSTALL, Phil. Mag., 20, 701, (1969)

45 - M.L. JOSHI et S.DASH, IBM J. 271, (1967)

46 - P.C. PAREKH, E. GAVEL et V. LYN, Sol. State Electronics, 13, 707, (1970)